

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 7 日
Date of Application:

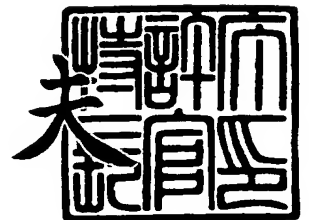
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 4 8 0 2 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 4 8 0 2 1]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 DKT2701354
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41J 2/01
C09D 11/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンタ
ー株式会社内
【氏名】 ▲高▼橋 真理

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンタ
ー株式会社内
【氏名】 鈴木 隆嗣

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンタ
ー株式会社内
【氏名】 二宮 英隆

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンタ
ー株式会社内
【氏名】 岩本 京子

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンタ
ー株式会社内
【氏名】 池洲 悟

【特許出願人】
【識別番号】 000001270
【氏名又は名称】 コニカミノルタホールディングス株式会社
【代表者】 岩居 文雄

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2002-343792
【出願日】 平成14年11月27日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012265
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

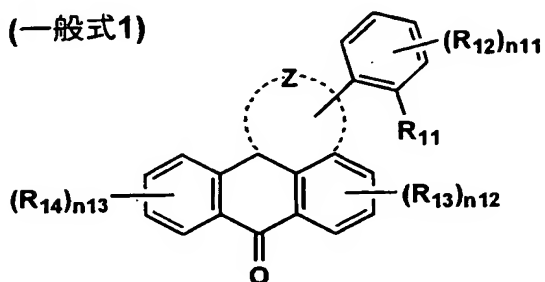
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 1 で表される色素。

【化 1】

(一般式 1)



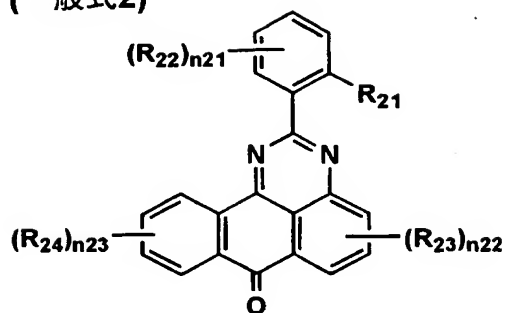
〔式中、Z は含窒素 6 員芳香環を形成する基を表し、R₁₁ は水素結合性基を表し、R₁₂、R₁₃、R₁₄ は水素原子または置換基を表し、n₁₂ は 1～3 の整数を表し、n₁₁、n₁₃ は 1～4 の整数を表す。〕

【請求項 2】

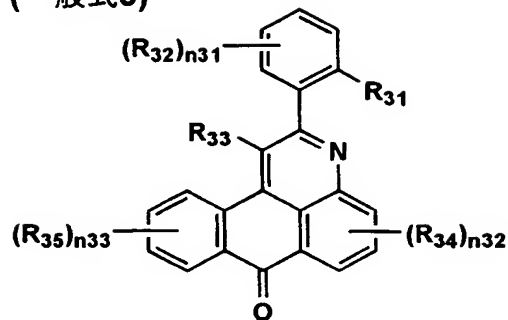
一般式 1 が、一般式 2、3、4、5、6 または 7 のいずれかで表されることを特徴とする請求項 1 に記載の色素。

【化 2】

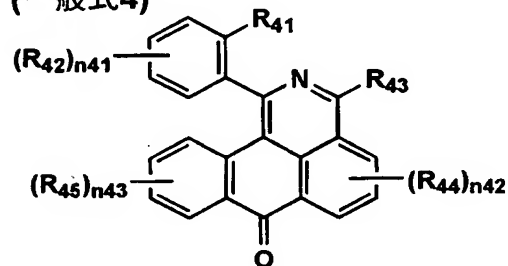
(一般式2)



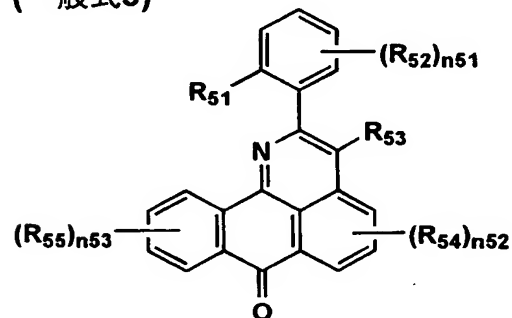
(一般式3)



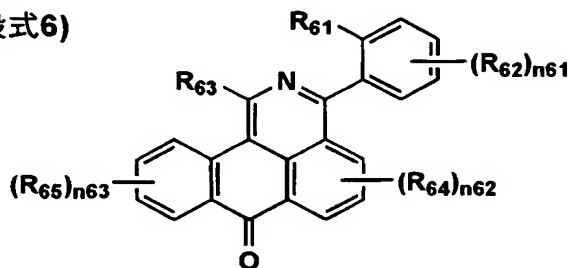
(一般式4)



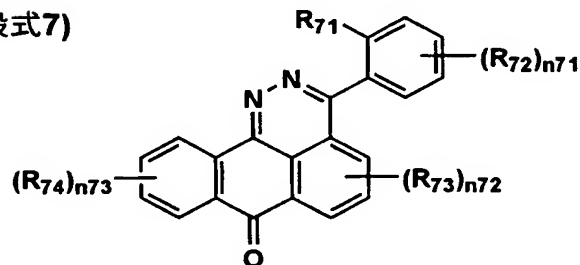
(一般式5)



(一般式6)



(一般式7)



〔一般式 2～7 中、 R_{21} , R_{31} , R_{41} , R_{51} , R_{61} , R_{71} は水素結合性基を表し、 R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{42} , R_{43} , R_{44} , R_{45} , R_{52} , R_{53} , R_{54} , R_{55} , R_{62} , R_{63} , R_{64} , R_{65} , R_{72} , R_{73} , R_{74} は水素原子または置換基を表し、 n_{21} , n_{23} , n_{31} , n_{33} , n_{41} , n_{43} , n_{51} , n_{53} , n_{61} , n_{63} , n_{71} , n_{73} は 1～4 の整数を表し、 n_{22} , n_{32} , n_{42} , n_{52} , n_{62} , n_{72} は 1～3 の整数を表す。〕

【請求項 3】

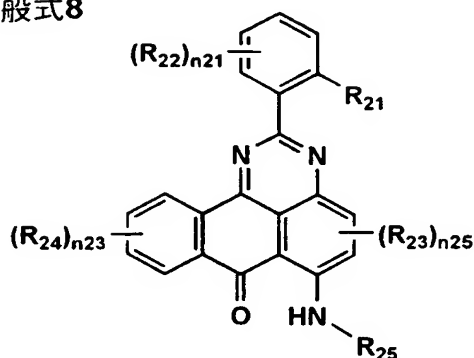
一般式 1 が、前記一般式 2 または一般式 3 のいずれかで表されることを特徴とする請求項 1 に記載の色素。

【請求項 4】

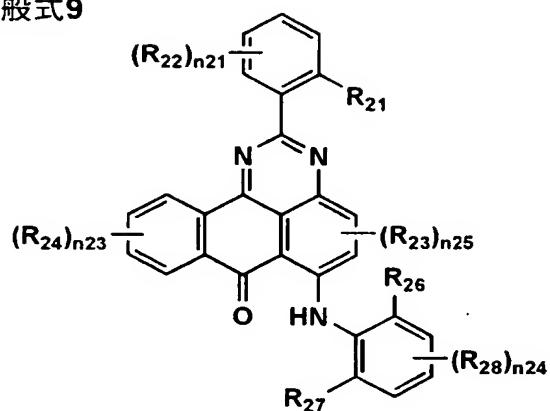
一般式 2 が、一般式 8 又は一般式 9 で表され、一般式 3 が一般式 10 又は一般式 11 で表されることを特徴とする請求項 3 に記載の色素。

【化 3】

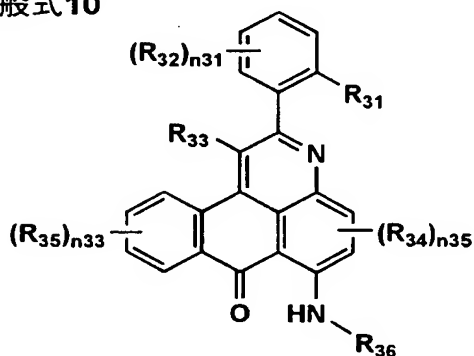
一般式 8



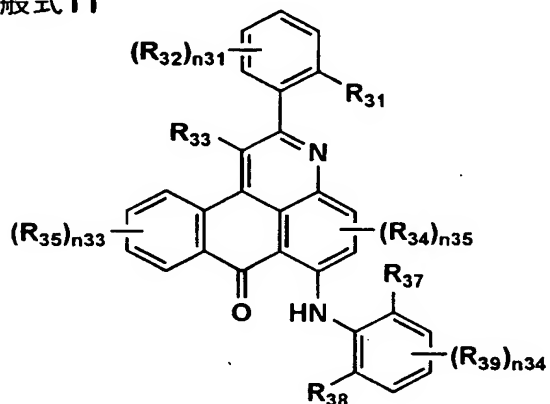
一般式 9



一般式 10



一般式 11



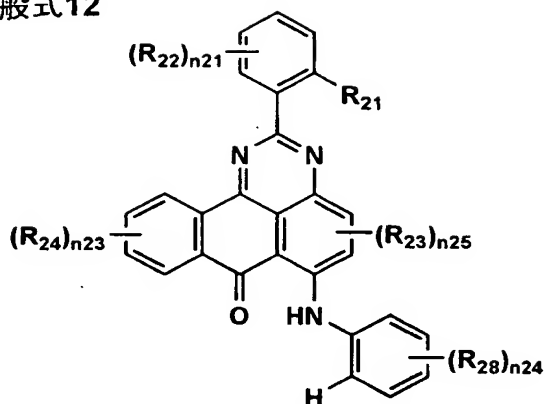
(一般式 8 ~ 10 において、 R_{21} 、 R_{31} は水素結合性基をあらわし、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{28} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{39} は水素原子又は置換基を表し、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{37} 、 R_{38} は置換基を表し、 n_{21} 、 n_{23} 、 n_{31} 、 n_{33} は 1 ~ 4 の整数を表し、 n_{24} 、 n_{34} は 1 ~ 3 の整数を表し、 n_{25} 、 n_{35} は 1 又は 2 の整数を表す。 R_{25} 及び R_{36} はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.3 以上 1.0 以下の置換基を表す。)

【請求項 5】

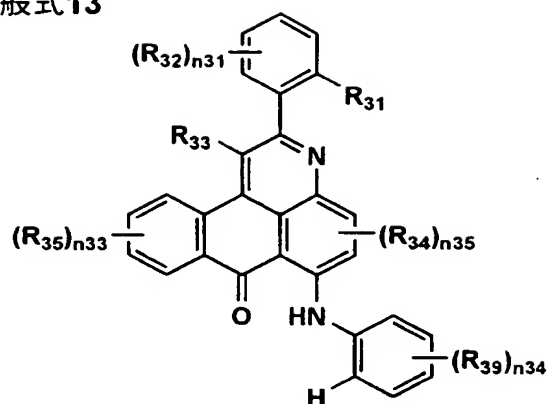
一般式 2 が、一般式 12 で表され、一般式 3 が一般式 13 で表されることを特徴とする請求項 3 に記載の色素。

【化 4】

一般式12



一般式13



(一般式12、一般式13において、 R_{21} 、 R_{31} は水素結合性基を表し、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{28} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{39} は水素原子又は置換基を表し、 n_{21} 、 n_{23} 、 n_{24} 、 n_{31} 、 n_{33} 、 n_{34} は1～4の整数を表し、 n_{25} 、 n_{35} は1又は2の整数を表す。)

【請求項6】

前記請求項1～5のいずれか1項に記載の色素を含有することを特徴とするインクジェット記録液。

【請求項7】

前記請求項1～5のいずれか1項に記載の色素が、その構造中にスルホン酸基もしくはカルボキシル基を有することを特徴とする請求項6に記載のインクジェット記録液。

【請求項8】

前記請求項1～5のいずれか1項に記載の色素を、微粒子分散物として含有することを特徴とする請求項6に記載のインクジェット記録液。

【請求項9】

前記請求項1～5のいずれか1項に記載の色素を、油溶性ポリマーとともに微粒子分散物として含有することを特徴とする請求項6に記載のインクジェット記録液。

【書類名】 明細書**【発明の名称】 色素およびインクジェット記録液****【技術分野】****【0001】**

本発明は特定の色素およびそれを含有するインクジェット記録液に関するものであり、特に、色画像堅牢性に優れたインクジェット記録液に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、ディスプレイではLCDやPDPにおいて、撮影機器ではCCDなどの電子部品において、カラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色（の染料や顔料）が使用されているが、さまざまな使用条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

【0003】

インクジェット用のインクにおいては、使用される記録方式に適合すること、高い記録画像濃度を有し色調が良好であること、耐光性や耐熱性および耐水性といった色画像堅牢性に優れること、被記録媒体に対して定着が速く記録後に、にじまないこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性や引火性といった安全性に問題がないこと、安価であること等が要求される。

【0004】

このような観点から、種々のインクジェット用の記録液が提案、検討されているが、要求の多くを同時に満足するような記録液はきわめて限られている。

【0005】

イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックを用いたカラー画像記録においては、例えばC. I. インデックスに記載されている従来から公知のC. I. ナンバーを有する染料、顔料が広く検討されてきた。例えば水溶性染料を用いたイエローのインクにおいては、C. I. ダイレクトイエロー86やC. I. ダイレクトイエロー132のようなアゾ系の水溶性染料を使用したものが知られているが、これらは短波長である為印字濃度が上がりやすく、マゼンタに比較すると高いレベルながら、耐光性のような堅牢性に未だ問題を有している。一方、マゼンタのインクにおいては、C. I. アシッドレッド52のようなキサンテン系、C. I. ダイレクトレッド20のようなアゾ系の水溶性染料を使用したものが知られているが、これらはプリンターでの目詰まりに対する高い信頼性を有しているが、その反面、耐光性のような堅牢性および耐水性に問題を有していた。一方、C. I. ピグメントレッド122のようなキナクリドン系の顔料を使用したものが知られているが、これらは比較的高い堅牢性を有するものの、印字濃度が上がらない、またはブロンジング等の色再現性の問題を起こしやすい。このように従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。

【0006】

この問題点を解決すべく、イエローのインクにおいては、例えば、特許文献1または2において、また、マゼンタインクにおいては、特許文献3において色調と耐光性の両立を目的としたそれぞれアゾ染料や、アントラピリドン化合物等の化合物およびその水性インク組成物が示されているが、耐光性のレベルは十分ではなく、さらなる改良が望まれていた。

【特許文献1】 特開2002-371079号公報**【特許文献2】** 特開2001-311016号公報**【特許文献3】** 特開平10-306221号公報**【発明の開示】**

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、堅牢性に優れた色素、特に色画像の耐光性に優れたインクジェット記録液、特に主な対象としてはイエロー色及びマゼンタ色のインクジェット記録液を提供することにある。またさらに本発明の目的は、高耐光性に加え、長期使用を保証できる水系インクジェット記録液を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の上記目的は、本発明者らが、鋭意研究を重ねた結果、以下の構成により達成された。

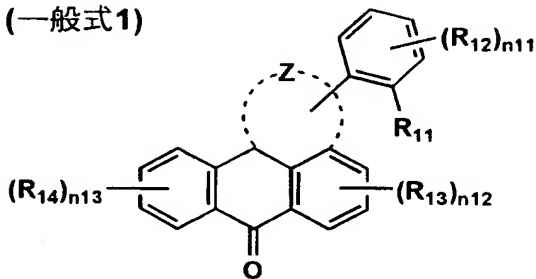
(請求項1)

下記一般式1で表される色素。

【0009】

【化1】

(一般式1)



【0010】

〔式中、Zは含窒素6員芳香環を形成する基を表し、R₁₁は水素結合性基を表し、R₁₂、R₁₃、R₁₄は水素原子または置換基を表し、n₁₂は1～3の整数を表し、n₁₁、n₁₃は1～4の整数を表す。〕

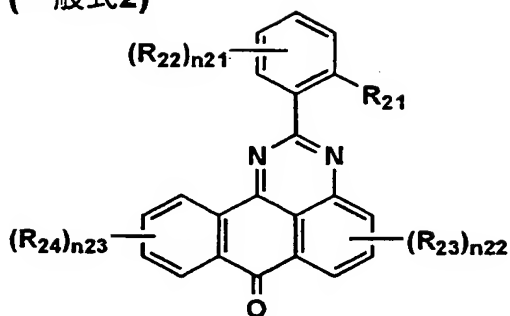
(請求項2)

一般式1が、一般式2、3、4、5、6または7のいずれかで表されることを特徴とする請求項1に記載の色素。

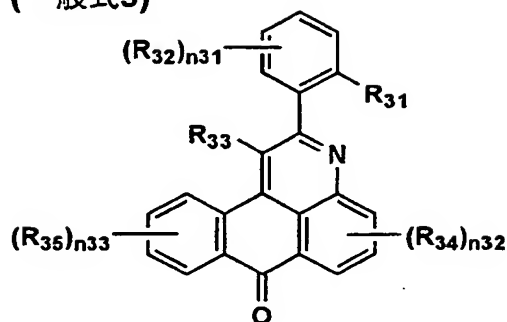
【0011】

【化 2】

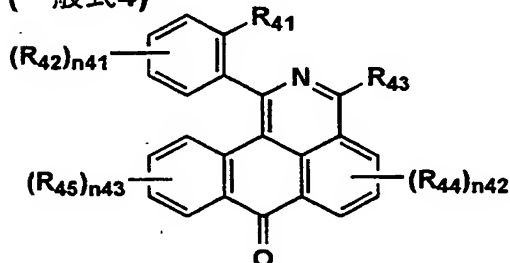
(一般式2)



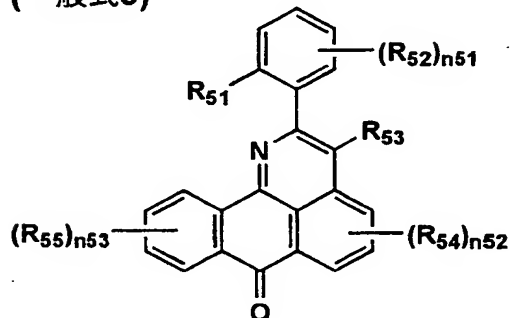
(一般式3)



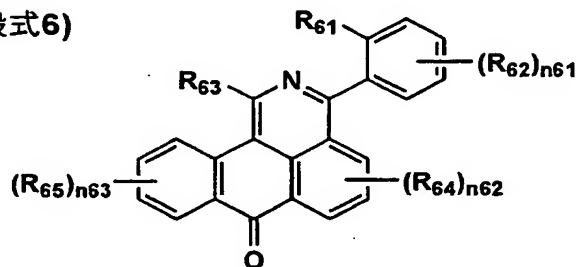
(一般式4)



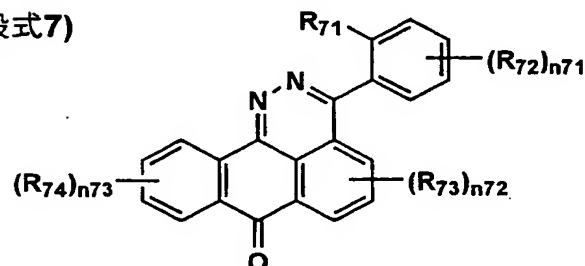
(一般式5)



(一般式6)



(一般式7)



【0012】

〔一般式 2～7 中、 R_{21} , R_{31} , R_{41} , R_{51} , R_{61} , R_{71} は水素結合性基を表し、 R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{42} , R_{43} , R_{44} , R_{45} , R_{52} , R_{53} , R_{54} , R_{55} , R_{62} , R_{63} , R_{64} , R_{65} , R_{72} , R_{73} , R_{74} は水素原子または置換基を表し、 n_{21} , n_{23} , n_{31} , n_{33} , n_{41} , n_{43} , n_{51} , n_{53} , n_{61} , n_{63} , n_{71} , n_{73} は 1～4 の整数を表し、 n_{22} , n_{32} , n_{42} , n_{52} , n_{62} , n_{72} は 1～3 の整数を表す。〕

(請求項 3)

一般式 1 が、前記一般式 2 または一般式 3 のいずれかで表されることを特徴とする請求項 1 に記載の色素。

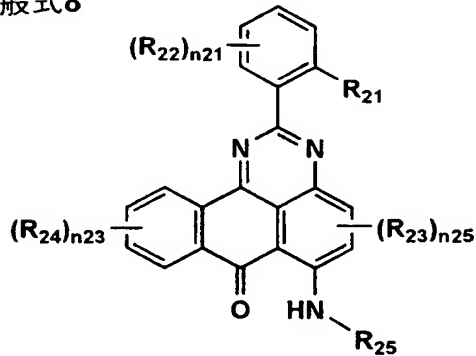
(請求項 4)

一般式 2 が、一般式 8 又は一般式 9 で表され、一般式 3 が一般式 10 又は一般式 11 で表されることを特徴とする請求項 3 に記載の色素。

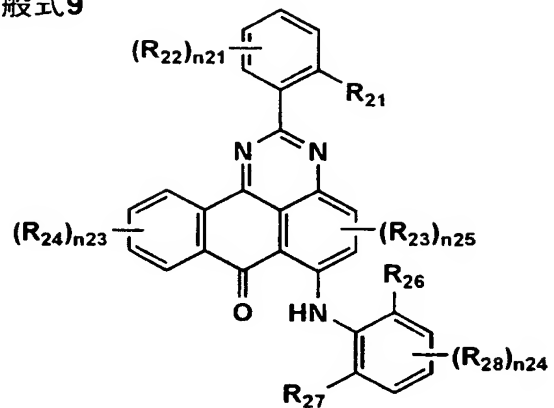
【0013】

【化 3】

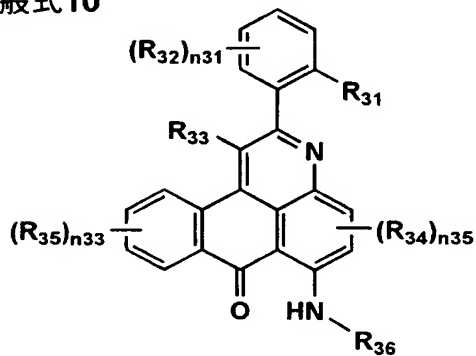
一般式 8



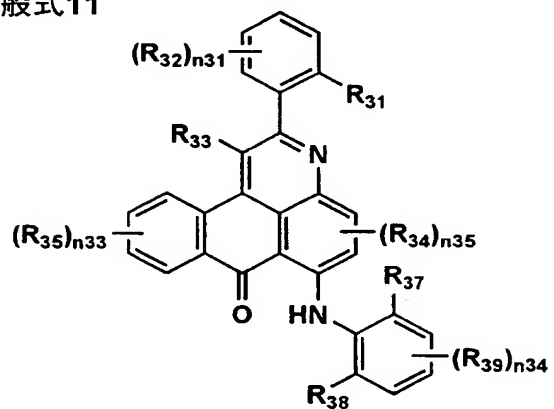
一般式 9



一般式 10



一般式 11



【0014】

(一般式 8 ~ 10 において、 R_{21} 、 R_{31} は水素結合性基をあらわし、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{28} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{39} は水素原子又は置換基を表し、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{37} 、 R_{38} は置換基を表し、 n_{21} 、 n_{23} 、 n_{31} 、 n_{33} は 1 ~ 4 の整数を表し、 n_{24} 、 n_{34} は 1 ~ 3 の整数を表し、 n_{25} 、 n_{35} は 1 又は 2 の整数を表す。 R_{25} 及び R_{36} はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.3 以上 1.0 以下の置換基を表す。)

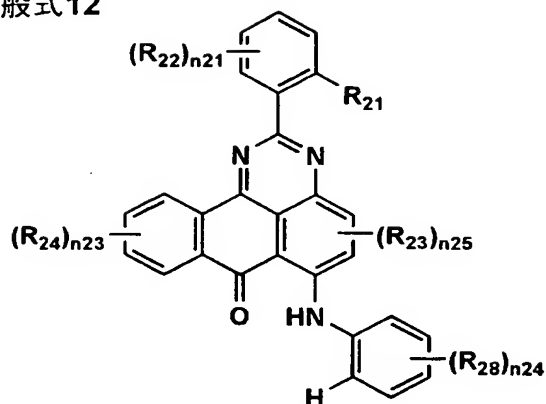
(請求項 5)

一般式 2 が、一般式 12 で表され、一般式 3 が一般式 13 で表されることを特徴とする請求項 3 に記載の色素。

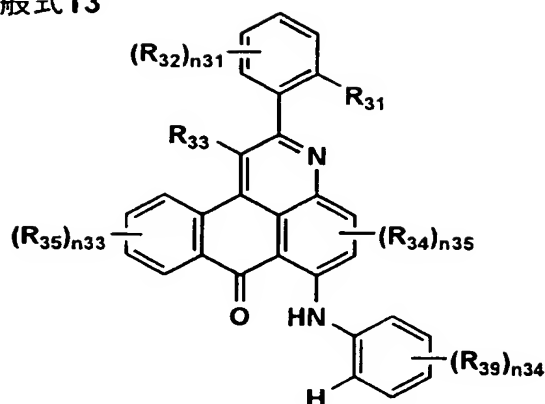
【0015】

【化 4】

一般式12



一般式13



【0016】

(一般式12、一般式13において、 R_{21} 、 R_{31} は水素結合性基を表し、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{28} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{39} は水素原子又は置換基を表し、 n_{21} 、 n_{23} 、 n_{24} 、 n_{31} 、 n_{33} 、 n_{34} は1～4の整数を表し、 n_{25} 、 n_{35} は1又は2の整数を表す。)

(請求項6)

前記請求項1～5のいずれか1項に記載の色素を含有することを特徴とするインクジェット記録液。

(請求項7)

前記請求項1～5のいずれか1項に記載の色素が、その構造中にスルホン酸基もしくはカルボキシル基を有することを特徴とする請求項6に記載のインクジェット記録液。

(請求項8)

前記請求項1～5のいずれか1項に記載の色素を、微粒子分散物として含有することを特徴とする請求項6に記載のインクジェット記録液。

(請求項9)

前記請求項1～5のいずれか1項に記載の色素を、油溶性ポリマーとともに微粒子分散物として含有することを特徴とする請求項6に記載のインクジェット記録液。

【発明の効果】

【0017】

本発明によるインクジェット記録液は、色画像の耐光性に非常に優れ、特に主な対象としてはイエロー及びマゼンタ色に適し、水系インクジェット記録液として、高耐光性に加え長期使用を保証することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0019】

以下、本発明の一般式1で表される化合物について詳細に説明する。

【0020】

一般式1において、Zは6員の芳香環を形成する含窒素原子群を表す。Zが形成する環としては、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環が挙げられ、これらはさらに置換基を有していてもよい。

【0021】

R_{11} は水素結合性基を表す。水素結合性基とは、前記Zで表される基が形成する含窒素6員芳香環中の窒素原子と水素結合する活性な水素原子を含有する基を表す。 R_{11} が表す

好ましい水素結合性基の具体例は $-\text{OH}$ 、 $-\text{NHCOR}_4$ 、 $-\text{NHCOOR}_4$ 、 $-\text{NHCONHR}_4$ 、 $-\text{NHSO}_2\text{R}_4$ 、 $-\text{NHSO}_2\text{NHR}_4$ (R_4 は置換基を表し、好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基などが挙げられる) 等が挙げられ、好ましくは $-\text{OH}$ 、 $-\text{NHSO}_2\text{R}_4$ である。

【0022】

R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は水素原子または置換基を表す。これらの置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられ、さらにこの他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、カルボキシ、ヒドロキシ、メルカプト、ニトロ、スルホ等の各基、ならびにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基等も挙げられる。

【0023】

一般式1において n_{11} 、 n_{13} は1～4の整数、 n_{12} は1～3の整数を表す。 n_{11} 、 n_{12} 、 n_{13} が2以上のとき、それぞれ2以上の R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} は、同じであっても異なっても良く、また n_{11} 、 n_{12} および n_{13} が2以上のとき、2つの R_{12} 、 R_{13} あるいは R_{14} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0024】

一般式2において R_{21} は水素結合性基を表し、具体例としては、一般式1における R_{11} と同様の置換基をあげることができ、また好ましい置換基も同様である。

【0025】

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} および R_{25} は水素原子または置換基を表し、これらを表す置換基の例としては、一般式1における R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} と同様の置換基を挙げることができる。

【0026】

一般式2において n_{21} 、 n_{23} は1～4の整数、 n_{22} は1～3の整数を表す。 n_{21} 、 n_{22} 、 n_{23} が2以上のとき、それぞれ2以上の R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} は、同じであっても異なっても良く、また n_{21} 、 n_{22} および n_{23} が2以上のとき、2つの R_{22} 、 R_{23} あるいは R_{24} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0027】

一般式3において R_{31} は水素結合性基を表し、具体例としては、一般式1における R_{11} と同様の置換基をあげることができ、また好ましい置換基も同様である。

【0028】

R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} および R_{35} は水素原子または置換基を表し、これらを表す置換基の例としては、一般式1における R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} と同様の置換基を挙げることができる。

【0029】

一般式3において n_{31} 、 n_{33} は1～4の整数、 n_{32} は1～3の整数を表す。 n_{31} 、 n_{32} 、 n_{33} が2以上のとき、それぞれ2以上の R_{32} 、 R_{34} 、 R_{35} は、同じであっても異なっても良く、また n_{31} 、 n_{32} および n_{33} が2以上のとき、2つの R_{32} 、 R_{34} あるいは R_{35} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0030】

一般式4において R_{41} は水素結合性基を表し、具体例としては、一般式1における R_{11} と同様の置換基をあげることができ、また好ましい置換基も同様である。

【0031】

R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} および R_{45} は水素原子または置換基を表し、これらを表す置換基の例としては、一般式1における R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} と同様の置換基を挙げることができる。

【0032】

一般式 4 において n_{41} 、 n_{43} は 1～4 の整数、 n_{42} は 1～3 の整数を表す。 n_{41} 、 n_{42} 、 n_{43} が 2 以上のとき、それぞれ 2 以上の R_{42} 、 R_{44} 、 R_{45} は、同じであっても異なっているとしても良く、また n_{41} 、 n_{42} および n_{43} が 2 以上のとき、2 つの R_{42} 、 R_{44} あるいは R_{45} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0033】

一般式 5 において R_{51} は水素結合性基を表し、具体例としては、一般式 1 における R_{11} と同様の置換基をあげることができ、また好ましい置換基も同様である。

【0034】

R_{52} 、 R_{53} 、 R_{54} および R_{55} は水素原子または置換基を表し、これらを表す置換基の例としては、一般式 1 における R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} と同様の置換基を挙げることができる。

【0035】

一般式 5 において n_{51} 、 n_{53} は 1～4 の整数、 n_{52} は 1～3 の整数を表す。 n_{51} 、 n_{52} 、 n_{53} が 2 以上のとき、それぞれ 2 以上の R_{52} 、 R_{54} 、 R_{55} は、同じであっても異なっているとしても良く、また n_{51} 、 n_{52} および n_{53} が 2 以上のとき、2 つの R_{52} 、 R_{54} あるいは R_{55} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0036】

一般式 6 において R_{61} は水素結合性基を表し、具体例としては、一般式 1 における R_{11} と同様の置換基をあげることができ、また好ましい置換基も同様である。

【0037】

R_{62} 、 R_{63} 、 R_{64} および R_{65} は水素原子または置換基を表し、これらを表す置換基の例としては、一般式 1 における R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} と同様の置換基を挙げることができる。

【0038】

一般式 6 において n_{61} 、 n_{63} は 1～4 の整数、 n_{62} は 1～3 の整数を表す。 n_{61} 、 n_{62} 、 n_{63} が 2 以上のとき、それぞれ 2 以上の R_{62} 、 R_{64} 、 R_{65} は、同じであっても異なっているとしても良く、また n_{61} 、 n_{62} および n_{63} が 2 以上のとき、2 つの R_{62} 、 R_{64} あるいは R_{65} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0039】

一般式 7 において R_{71} は水素結合性基を表し、具体例としては、一般式 1 における R_{11} と同様の置換基をあげることができ、また好ましい置換基も同様である。

【0040】

R_{72} 、 R_{73} および R_{74} は水素原子または置換基を表し、これらを表す置換基の例としては、一般式 1 における R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} と同様の置換基を挙げることができる。

【0041】

一般式 7 において n_{71} 、 n_{73} は 1～4 の整数、 n_{72} は 1～3 の整数を表す。 n_{71} 、 n_{72} 、 n_{73} が 2 以上のとき、それぞれ 2 以上の R_{72} 、 R_{73} 、 R_{74} は、同じであっても異なっているとしても良く、また n_{71} 、 n_{72} および n_{73} が 2 以上のとき、2 つの R_{72} 、 R_{73} あるいは R_{74} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0042】

一般式 8 において、 R_{21} は水素結合性基を表し、具体例としては、一般式 1 における R_{11} と同様の置換基を挙げることができ、また好ましい置換基も同義である。

【0043】

R_{22} 、 R_{23} 、及び R_{24} は水素原子または置換基を表し、これらを表す置換基の例としては、一般式 1 における R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} と同義の置換基を挙げることができる。

【0044】

R_{25} はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.3 以上 1.0 以下の置換基を表す。ハメットの置換基定数 σ_p 値とは、Hammett によって定義された置換基定数であり、例えば「化学の領域増刊 136 号 薬物の構造活性相関 [1]」南江堂 96-103 頁に記載されている。前記 σ_p 値が 0.3 以上 1.0 以下の置換基としては、カルボニル基（アセチル基、ピバロイル基、アリールカルボニル基）、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、カルバモイル基（アセトカルバモイル基）、スル

ファモイル基（アセトスルファモイル基）、スルホニル基（アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基）、イミド基（フタルイミド基）、パーフルオロアルキル基、トリクロルメチル基などを挙げるができる。

【0045】

一般式8において、 n_{21} 、 n_{23} は1～4の整数を表し、 n_{25} は1又は2の整数を表す。 n_{21} 、 n_{23} 、 n_{25} が2以上のとき、それぞれ2以上の R_{22} 、 R_{24} あるいは R_{23} は、同じであっても異なっても良く、また n_{21} 、 n_{23} 、 n_{25} が2以上のとき、2つの R_{22} 、 R_{24} あるいは R_{23} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0046】

一般式9において、 R_{21} は水素結合性基をあらわし、具体例としては、一般式1における R_{11} と同様の置換基を挙げることができ、また好ましい置換基も同義である。

【0047】

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 及び R_{28} は水素原子または置換基を表し、 R_{26} 及び R_{27} は置換基をあらわし、これらを表す置換基の例としては、一般式1における R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} と同義の置換基を挙げるができる。

【0048】

一般式9において、 n_{21} 、 n_{23} は1～4の整数を表し、 n_{24} は1～3の整数を表し、 n_{25} は1又は2を表す。 n_{21} 、 n_{23} 、 n_{24} 、 n_{25} が2以上のとき、それぞれ2以上の R_{22} 、 R_{24} 、 R_{28} 、 R_{23} は、同じであっても異なってもよく、また n_{21} 、 n_{23} 、 n_{24} 、 n_{25} が2以上のとき、2つの R_{22} 、 R_{24} 、 R_{28} 、 R_{23} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0049】

一般式10において、 R_{31} は水素結合性基を表し、具体例としては、一般式1における R_{11} と同様の置換基を挙げることができ、また好ましい置換基も同義である。
 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 及び R_{35} は水素原子又は置換基を表し、これらを表す置換基の例としては、一般式1における R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} と同義の置換基を挙げるができる。

【0050】

R_{25} はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.3以上1.0以下の置換基を表す。ハメットの置換基定数 σ_p 値としては、一般式8における R_{25} と同様の置換基を挙げるができる。

【0051】

一般式10において、 n_{31} 、 n_{33} は1～4の整数を表し、 n_{35} は1又は2の整数を表す。 n_{31} 、 n_{33} 、 n_{35} が2以上のとき、それぞれ2以上の R_{32} 、 R_{35} あるいは R_{34} は、同じであっても異なっても良く、また n_{31} 、 n_{33} 、 n_{35} が2以上のとき、2つの R_{32} 、 R_{35} あるいは R_{34} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0052】

一般式11において、 R_{31} は水素結合性基を表し、具体例としては、一般式1における R_{11} と同様の置換基を挙げることができ、また好ましい置換基も同義である。

【0053】

R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 及び R_{39} は水素原子または置換基を表し、 R_{37} 及び R_{38} は置換基を表し、これらを表す置換基の例としては、一般式1における R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} と同義の置換基を挙げるができる。

一般式11において、 n_{31} 、 n_{33} は1～4の整数を表し、 n_{34} は1～3の整数を表し、 n_{35} は1又は2を表す。 n_{31} 、 n_{33} 、 n_{34} 、 n_{35} が2以上のとき、それぞれ2以上の R_{32} 、 R_{35} 、 R_{39} 、 R_{34} は、同じであっても異なってもよく、また n_{31} 、 n_{33} 、 n_{34} 、 n_{35} が2以上のとき、2つの R_{32} 、 R_{35} 、 R_{39} 、 R_{34} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0054】

一般式12において、 R_{21} は一般式8における R_{21} と同じ水素結合性基を表し、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 及び R_{28} はそれぞれ一般式8における R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 及び R_{28} と同じ水素原

子または置換基を表す。 n_{21} 、 n_{23} は1~4の整数を表し、 n_{24} は1~3の整数を表し、 n_{25} は1又は2を表す。 n_{21} 、 n_{23} 、 n_{24} 、 n_{25} が2以上のとき、それぞれ2以上の R_{22} 、 R_{24} 、 R_{28} 、 R_{23} は、同じであっても異なってもよく、また n_{21} 、 n_{23} 、 n_{24} 、 n_{25} が2以上のとき、2つの R_{22} 、 R_{24} 、 R_{28} 、 R_{23} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0055】

一般式13において、 R_{31} は一般式11における R_{31} と同じ水素結合性基を表し、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 及び R_{39} は一般式11におけるそれぞれ R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 及び R_{39} と同じ水素原子または置換基を表す。 n_{31} 、 n_{33} は1~4の整数を表し、 n_{34} は1~3の整数を表し、 n_{35} は1又は2を表す。 n_{31} 、 n_{33} 、 n_{34} 、 n_{35} が2以上のとき、それぞれ2以上の R_{32} 、 R_{35} 、 R_{39} 、 R_{34} は、同じであっても異なってもよく、また n_{31} 、 n_{33} 、 n_{34} 、 n_{35} が2以上のとき、2つの R_{32} 、 R_{35} 、 R_{39} 、 R_{34} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0056】

以下に本発明の色素の具体的化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0057】

尚、構造式中のMは、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、1/2カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩、もしくは、アンモニウム塩、各種アミンの塩などの、カチオンを表し、 n は1から5までの自然数を表す。

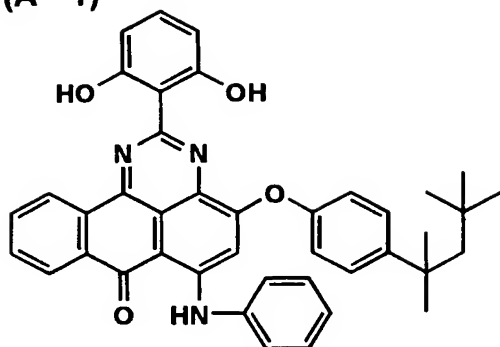
【0058】

各種アミンの具体例としては、例えばモノメタノールアミン、ジメタノールアミン、トリメタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン等C1~C4のアルカノールアミン等があげられる。前記一般式1~13で示される色素のスルホン酸誘導体の上記の各々の塩を得るには、例えば、得られたナトリウム塩の結晶を水に溶解させ、酸を添加して酸性とした後、場合により濾過して得られるケーキを再び水に溶解させ、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水、ジエタノールアミン又はトリエタノールアミン等のアルカノールアミンを添加することにより、それぞれカリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、ジエタノールアミン塩又はトリエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩とすることができる。

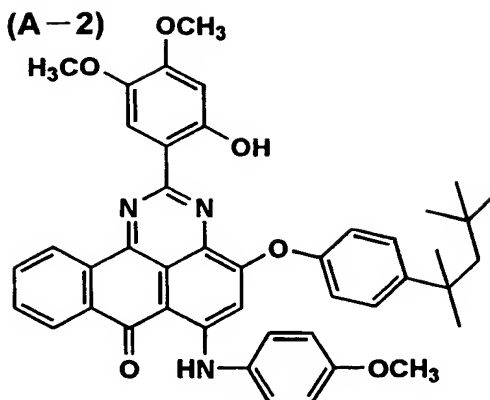
【0059】

【化 5】

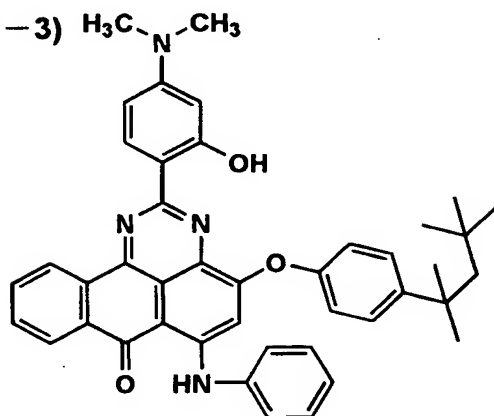
(A-1)



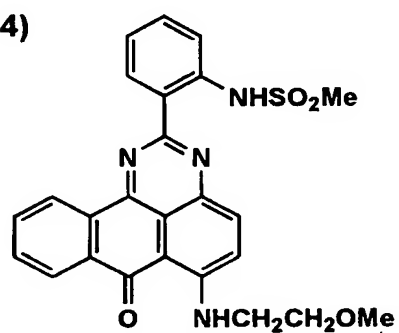
(A-2)



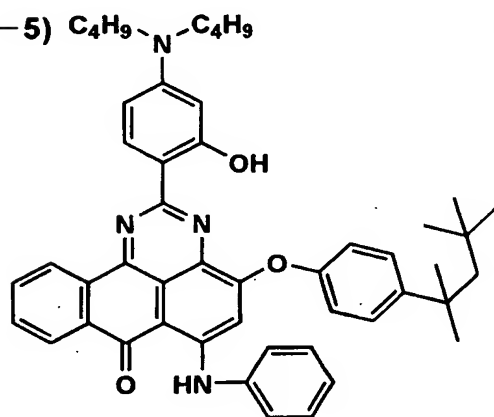
(A-3)



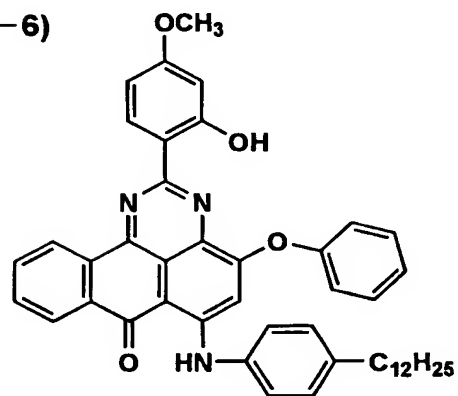
(A-4)



(A-5)

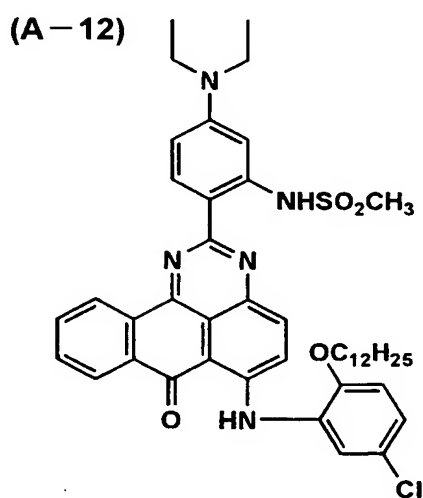
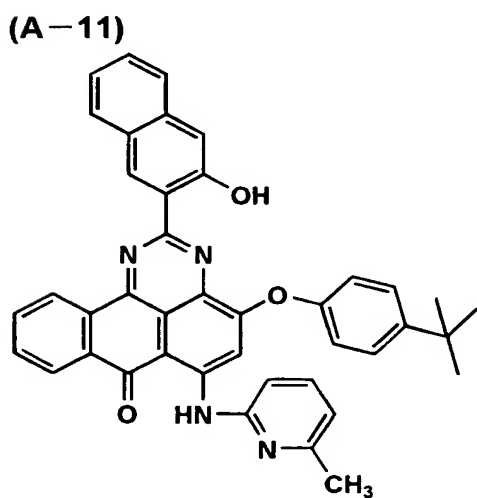
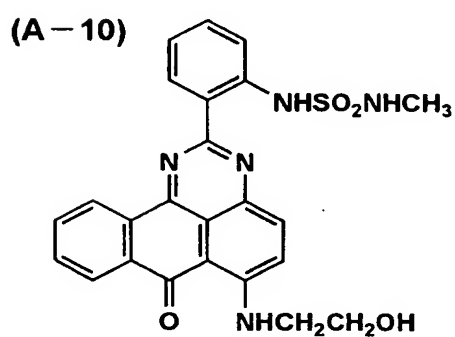
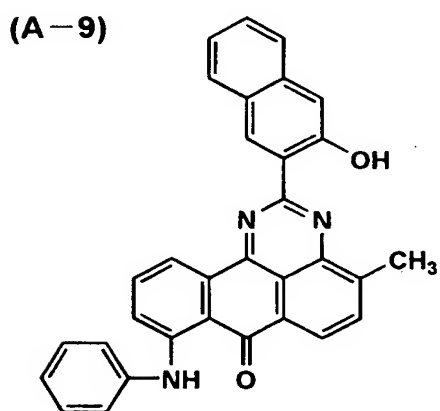
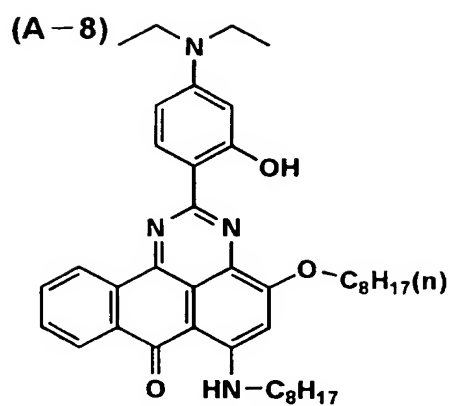
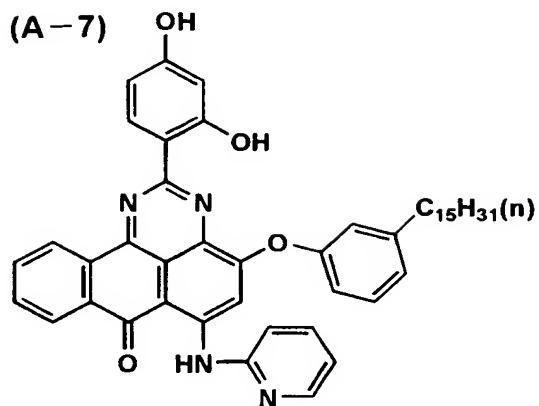


(A-6)



【0060】

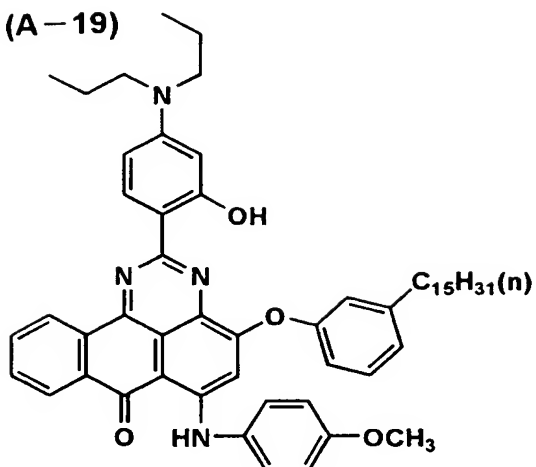
【化 6】



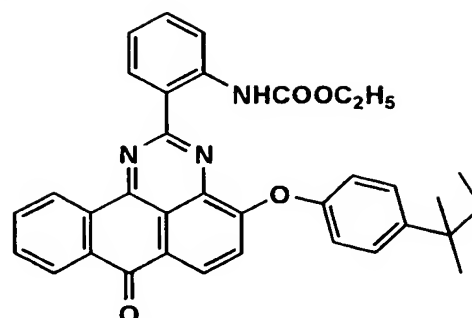
【0061】

【化 8】

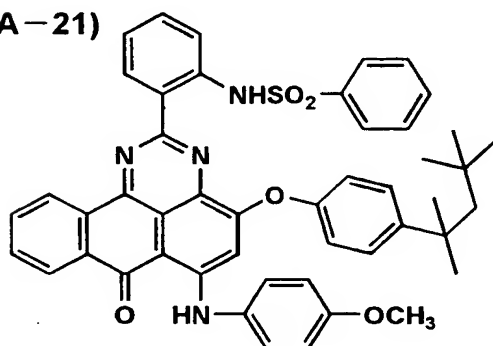
(A-19)



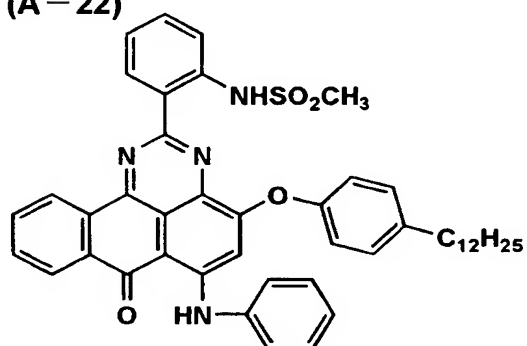
(A-20)



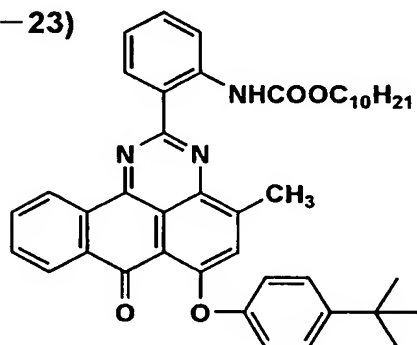
(A-21)



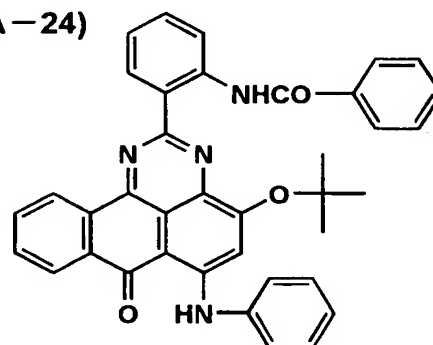
(A-22)



(A-23)

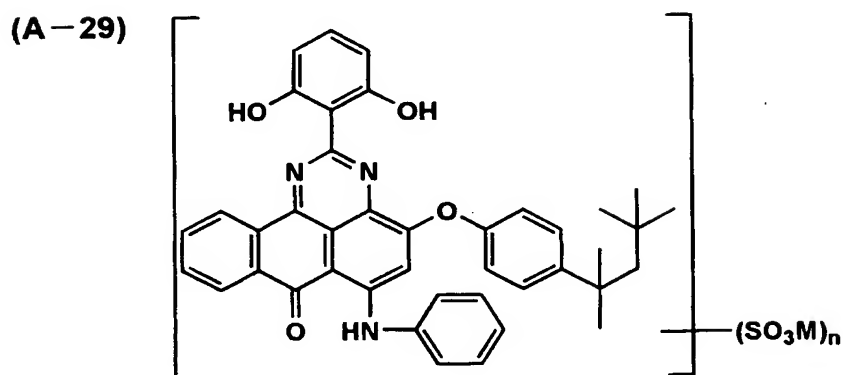
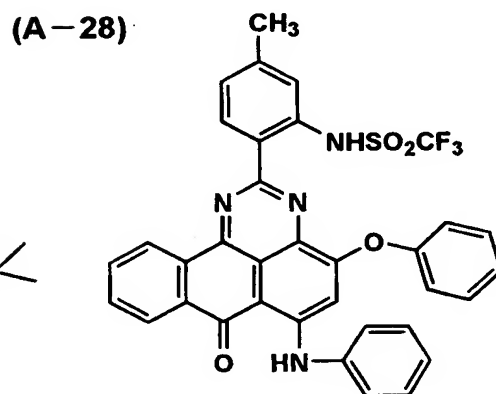
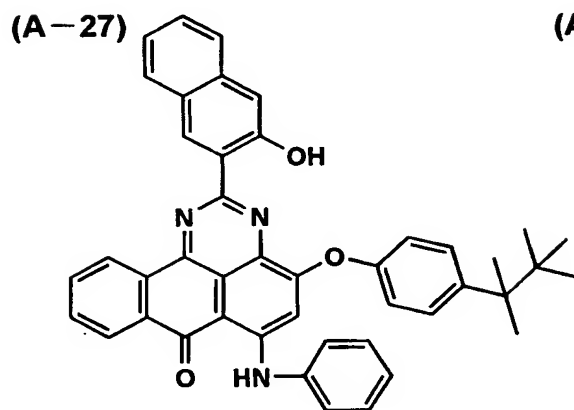
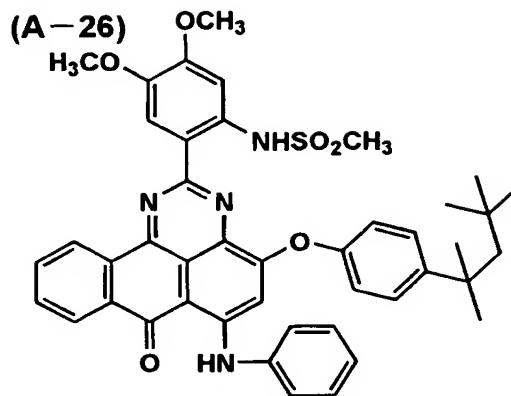
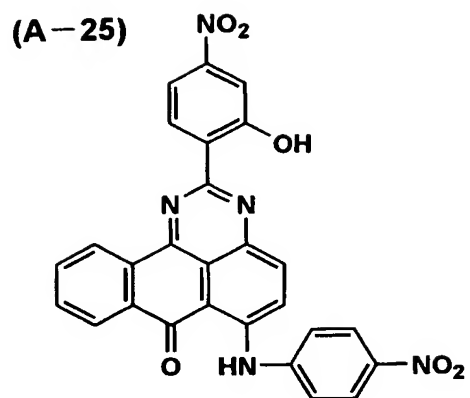


(A-24)



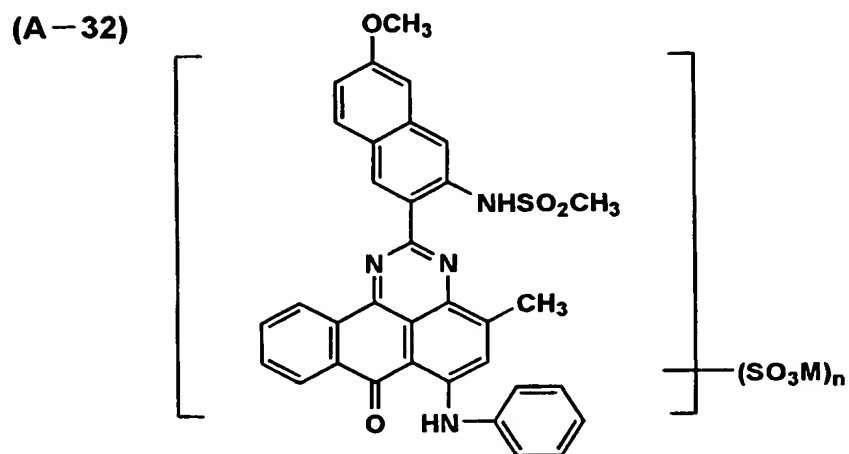
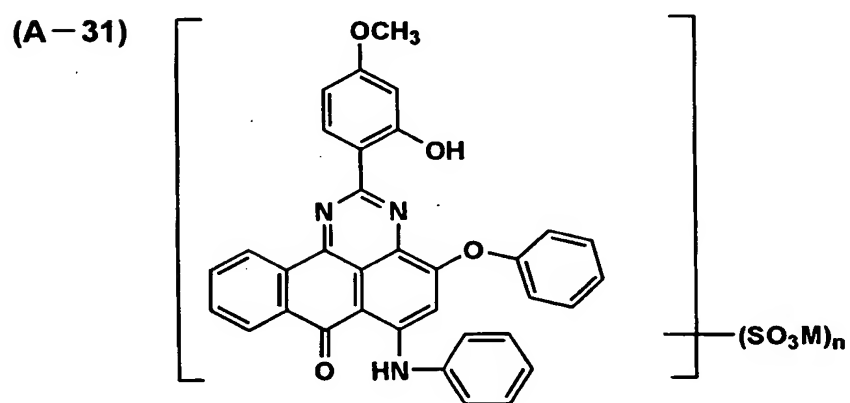
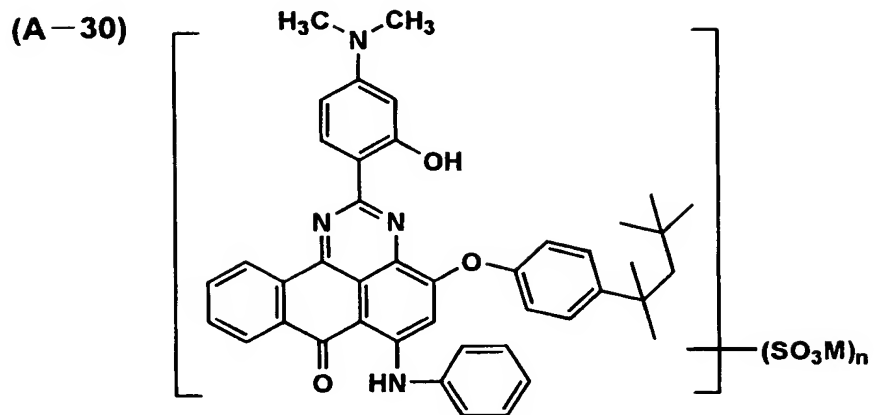
【0063】

【化 9】



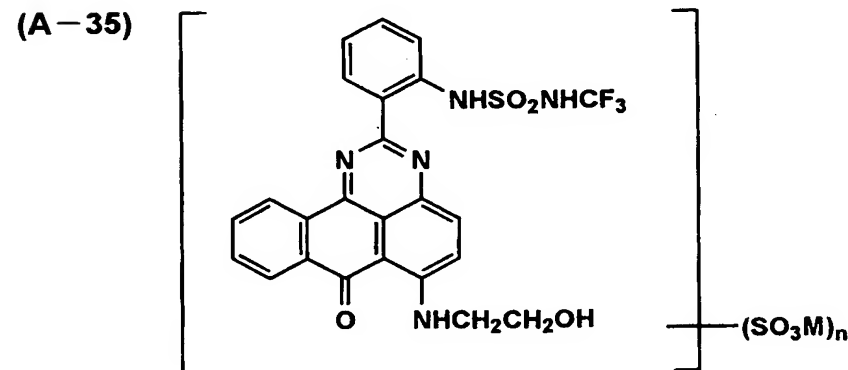
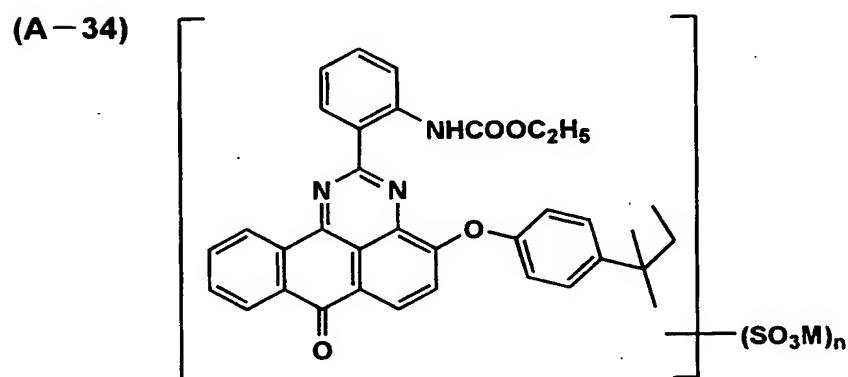
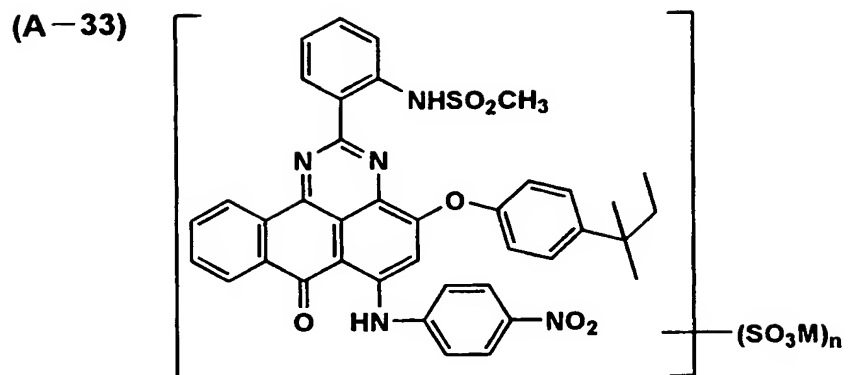
【0064】

【化 10】



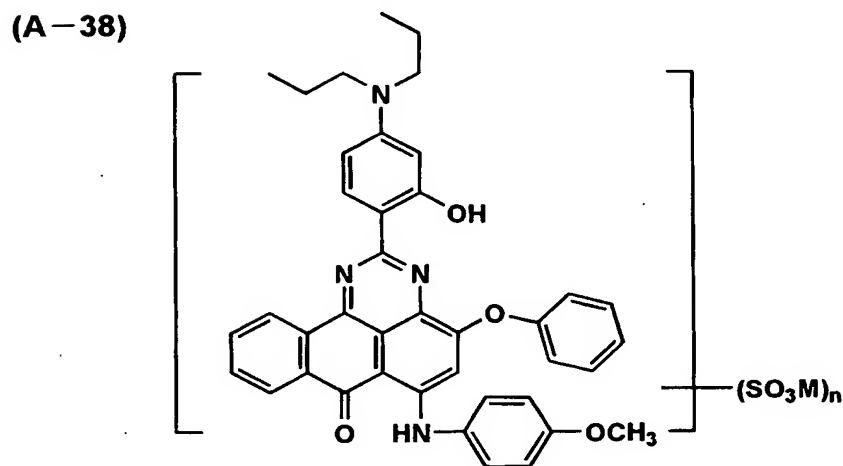
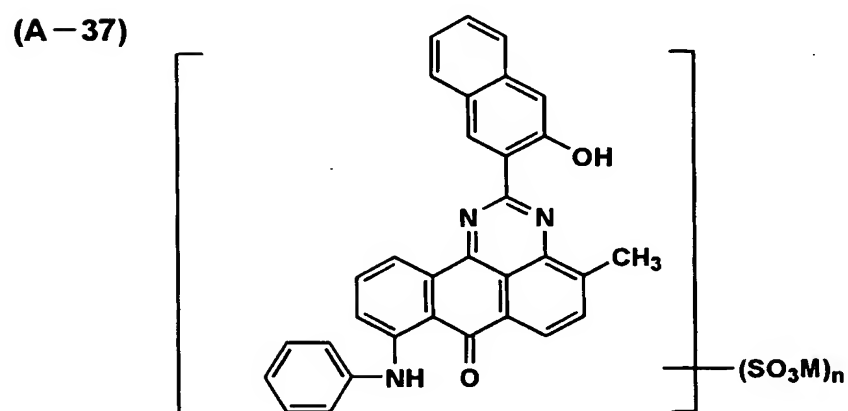
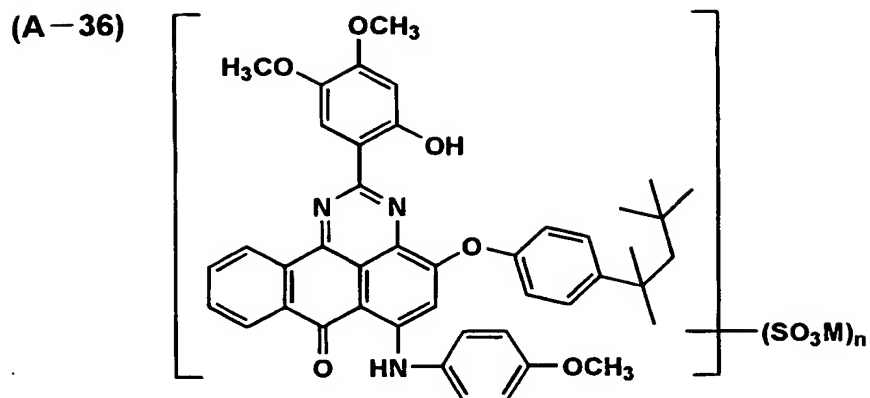
【0065】

【化 1 1】



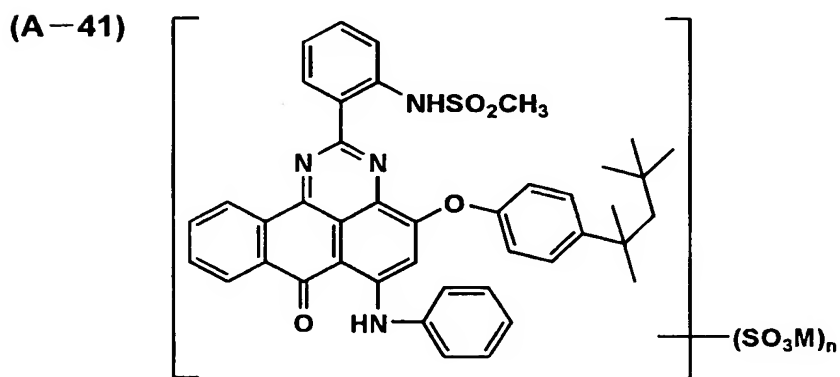
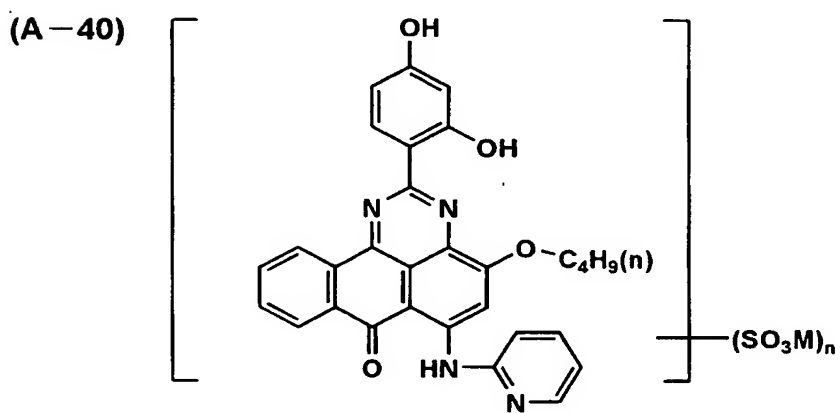
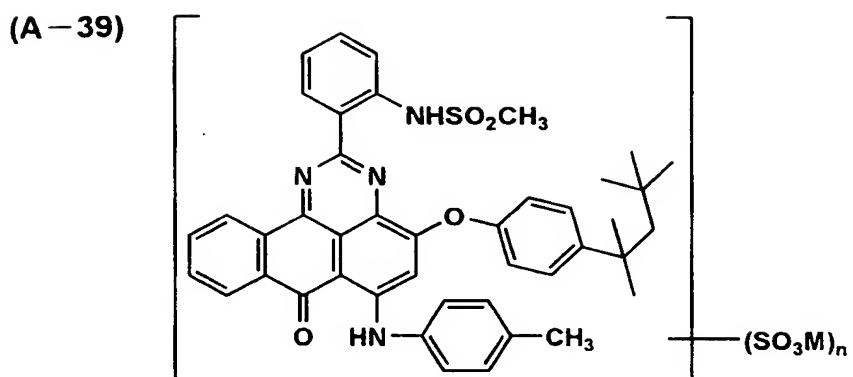
【0066】

【化 1 2】



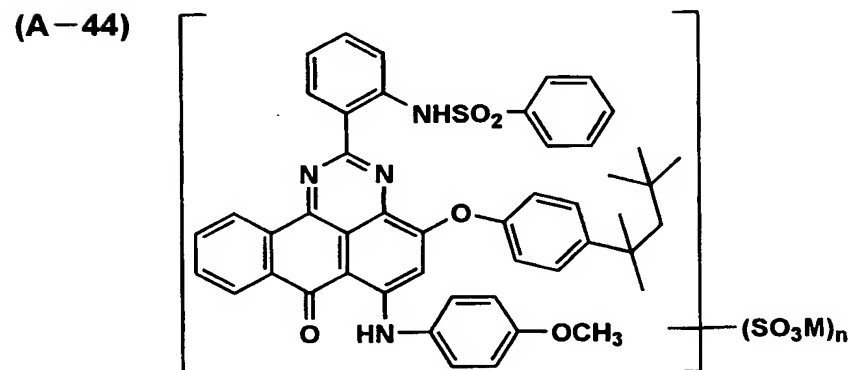
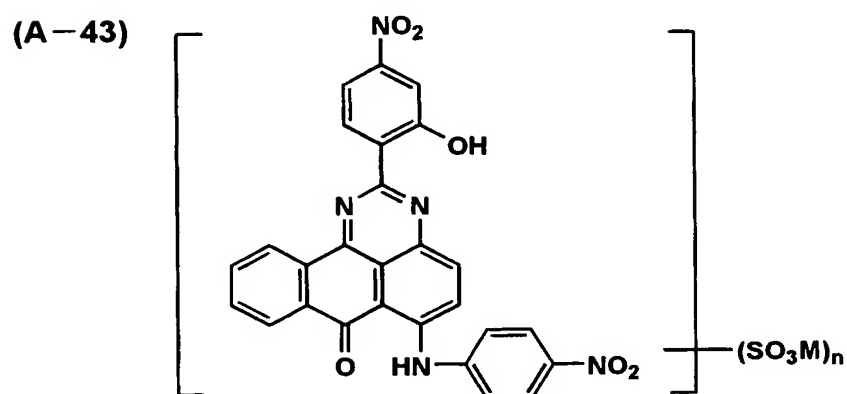
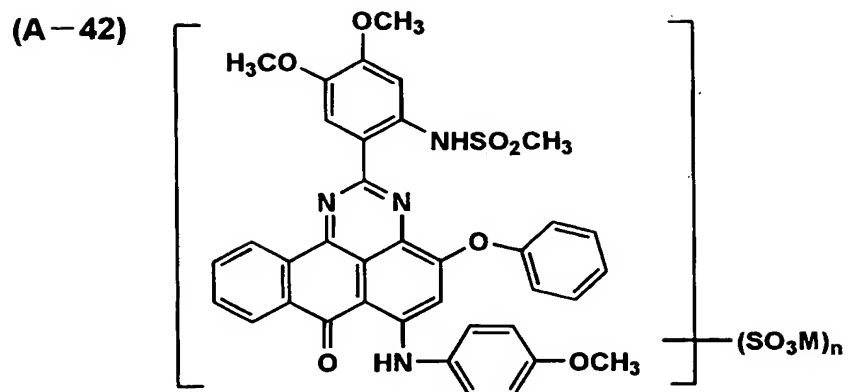
【0067】

【化 13】



【0068】

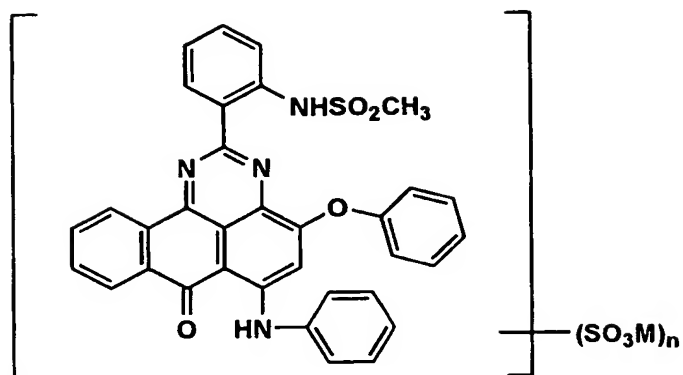
【化 1 4】



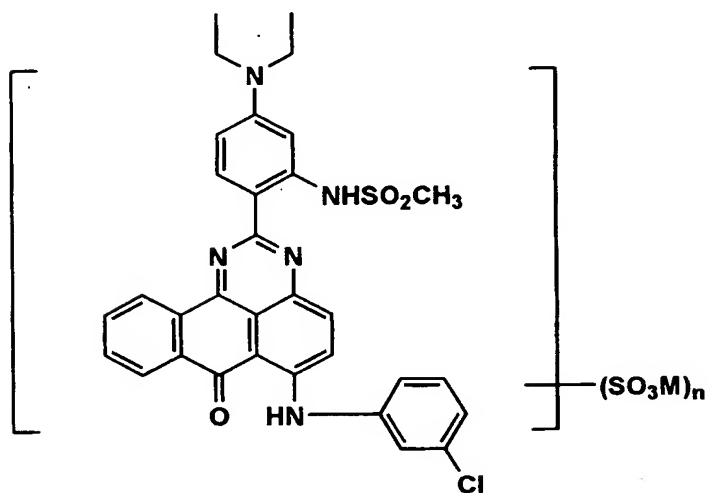
【0069】

【化 1 5】

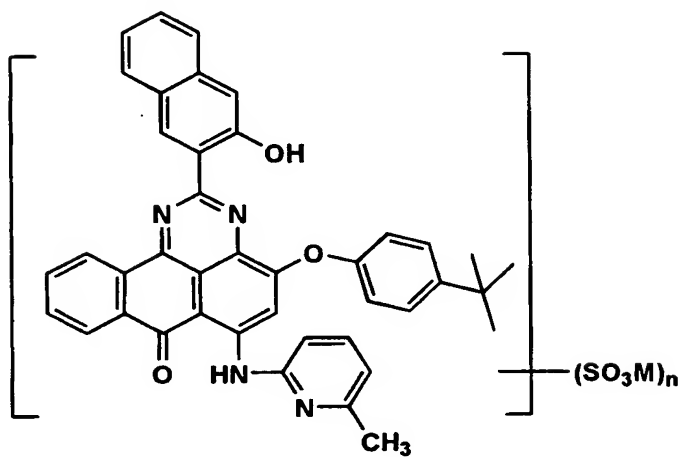
(A-45)



(A-46)



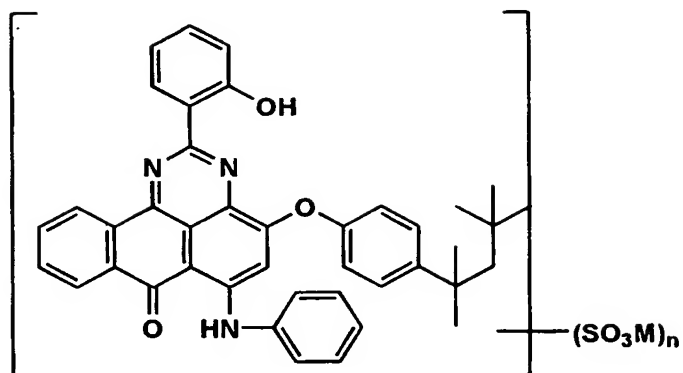
(A-47)



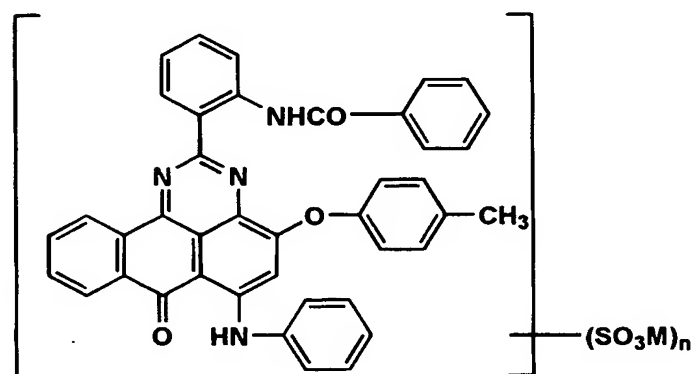
【 0 0 7 0 】

【化 16】

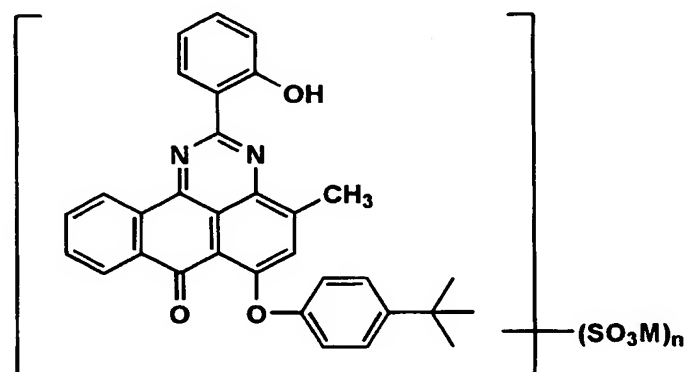
(A-48)



(A-49)

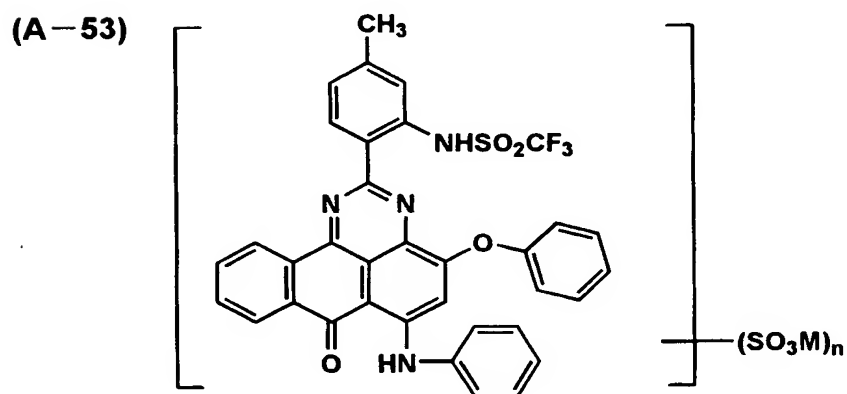
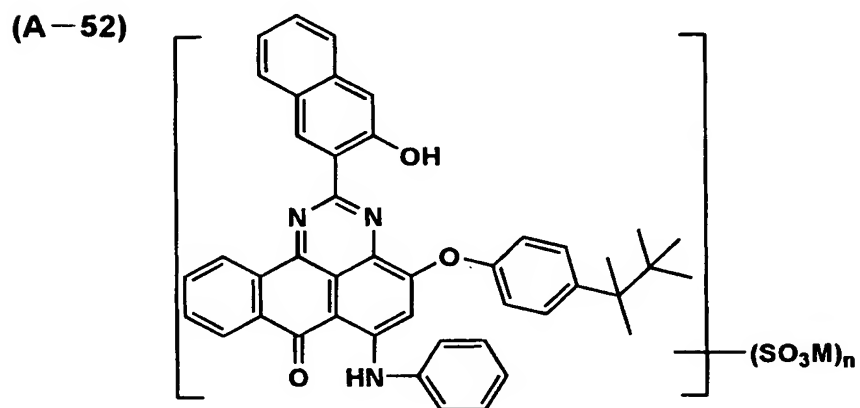
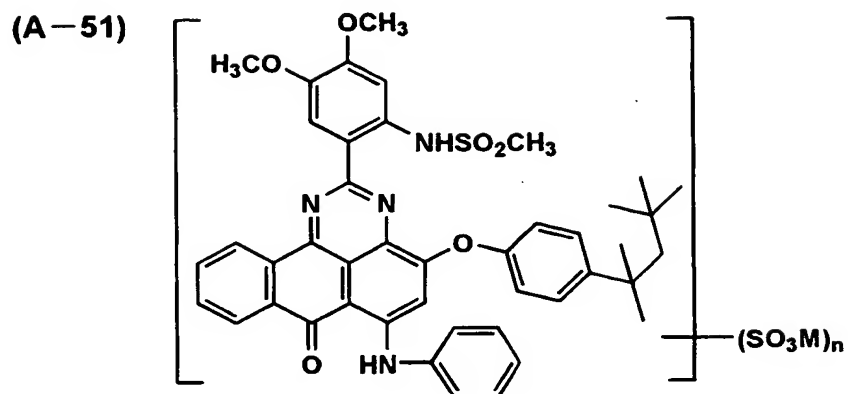


(A-50)



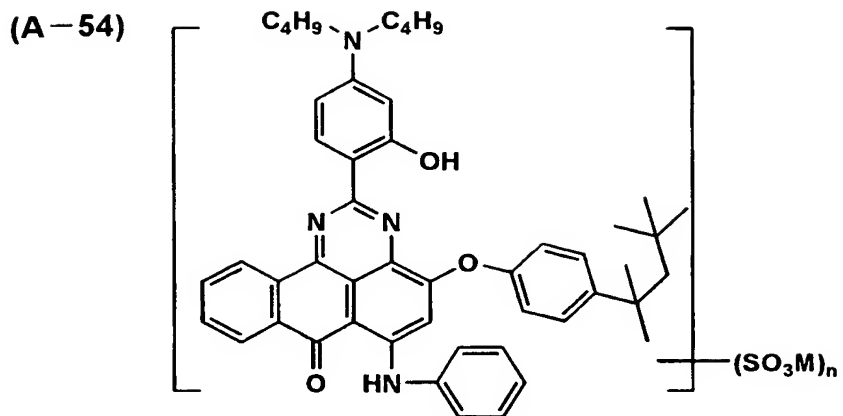
【0071】

【化 17】

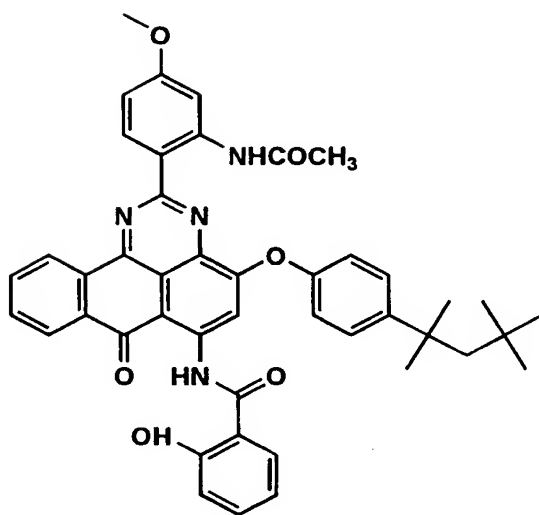


【0072】

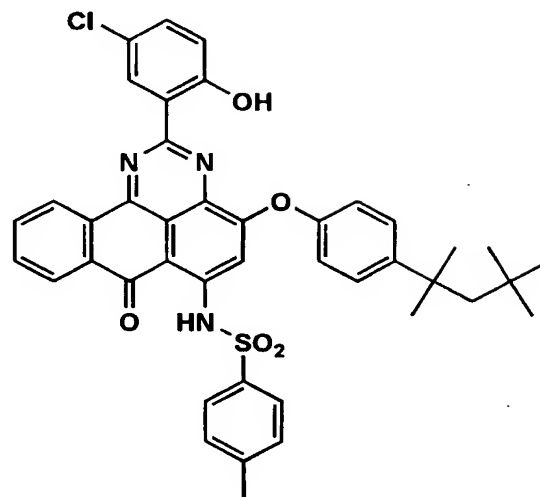
【化 18】



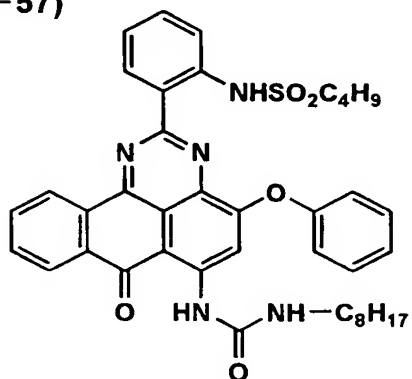
(A-55)



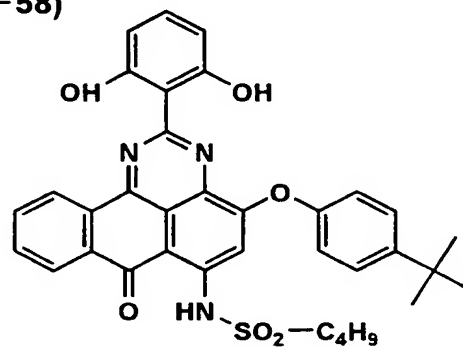
(A-56)



(A-57)

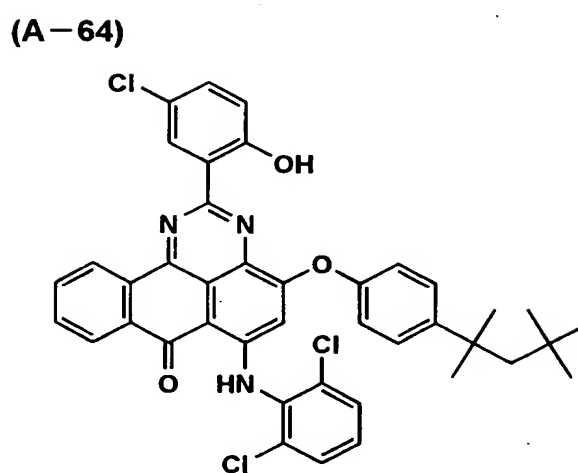
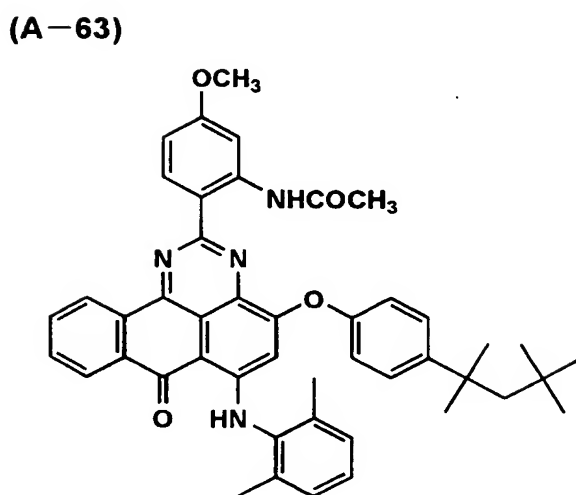
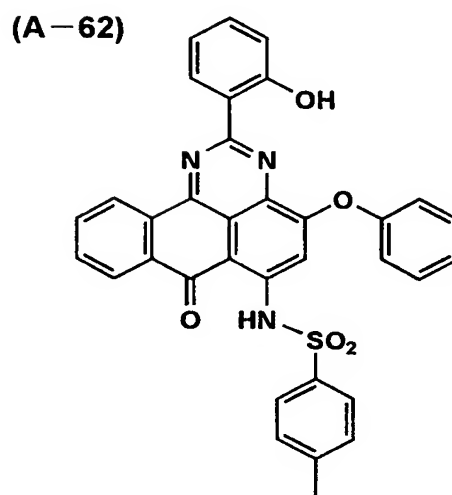
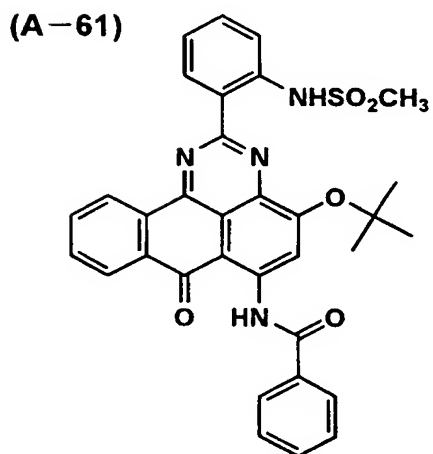
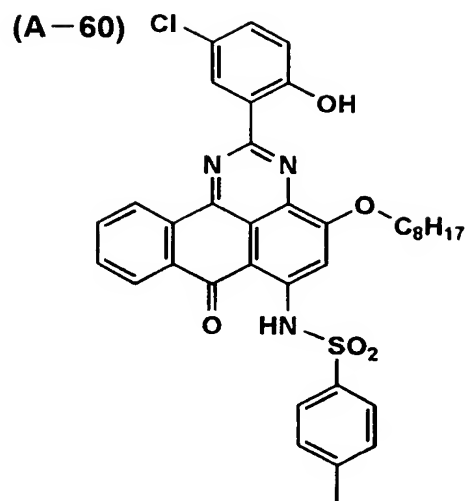
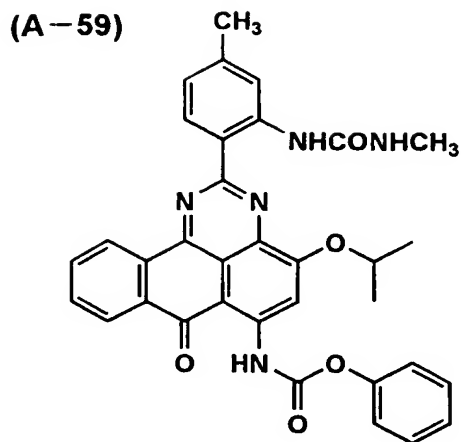


(A-58)



【0073】

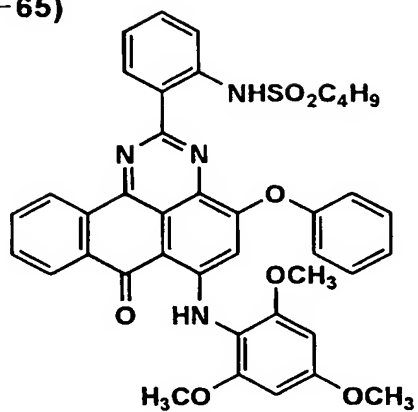
【化 19】



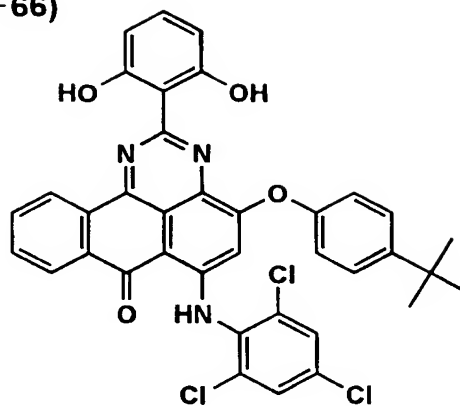
【0074】

【化 20】

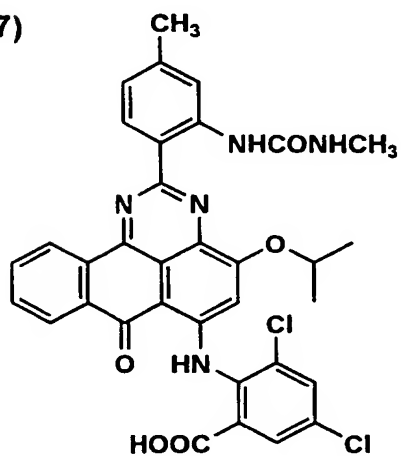
(A-65)



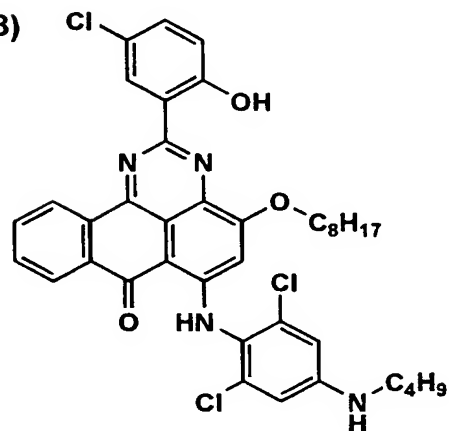
(A-66)



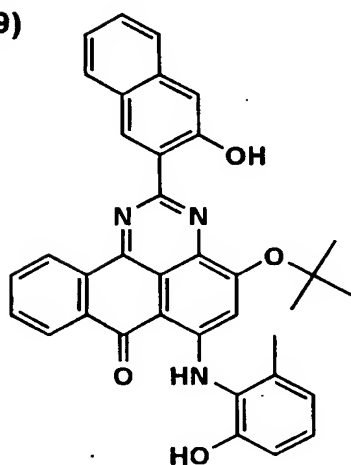
(A-67)



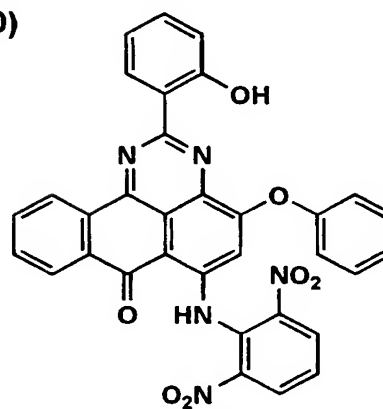
(A-68)



(A-69)

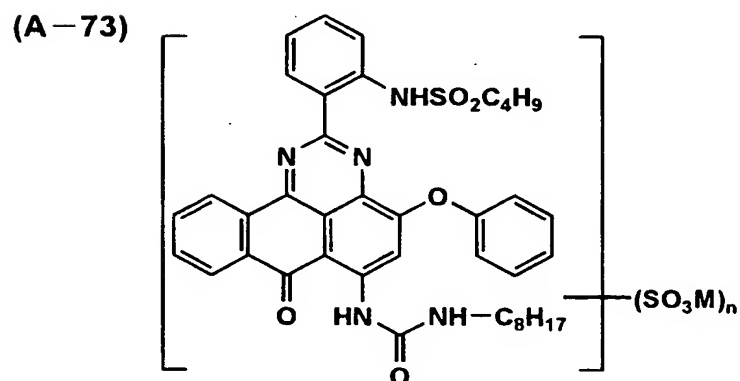
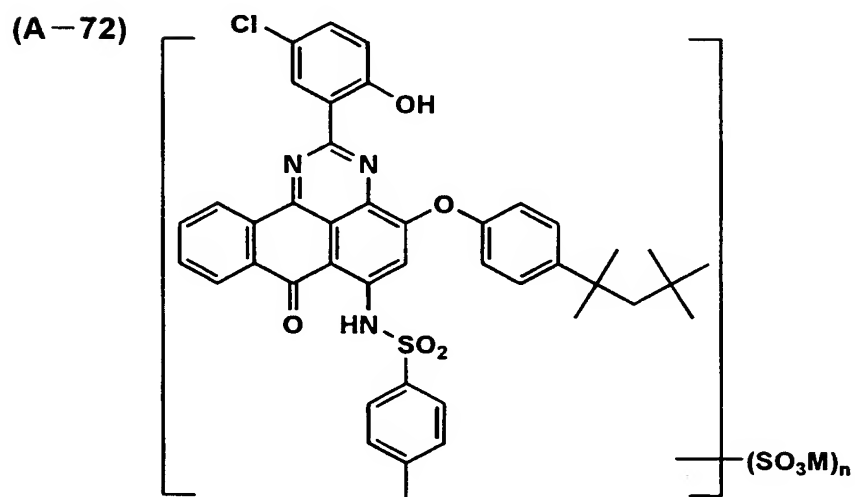
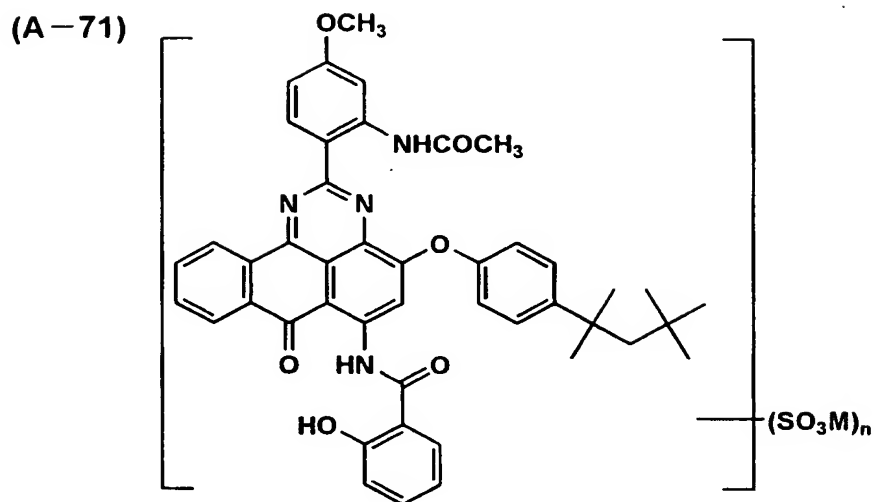


(A-70)



【0075】

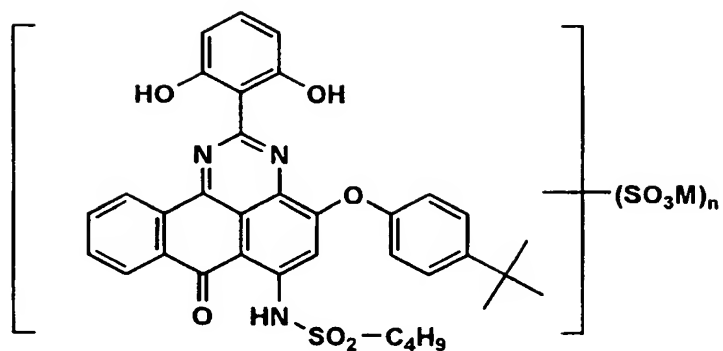
【化 21】



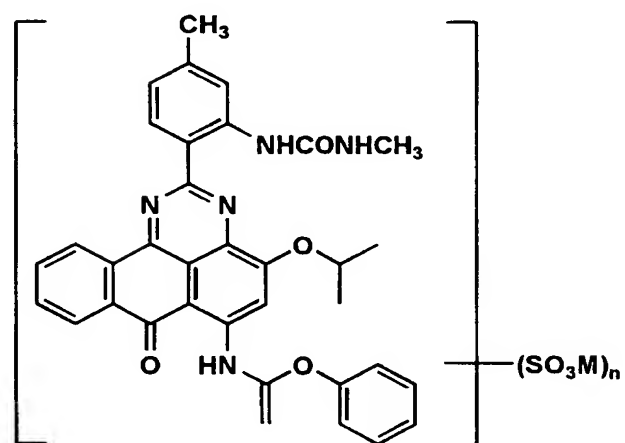
【0076】

【化 2 2】

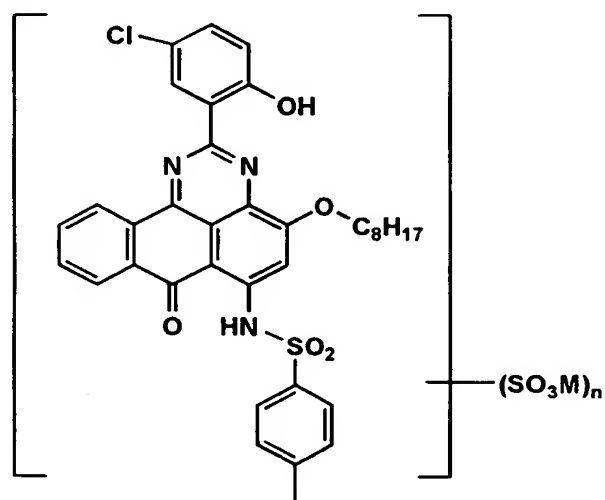
(A-74)



(A-75)



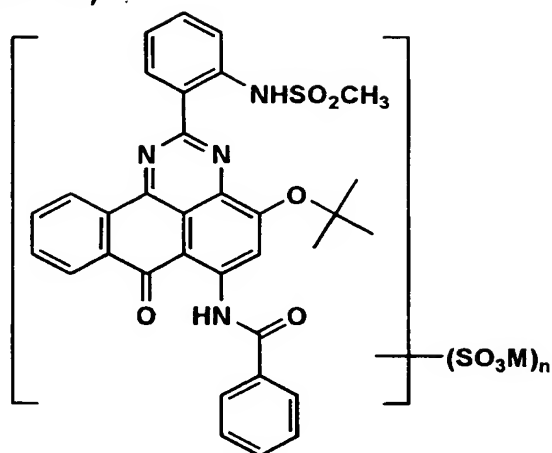
(A-76)



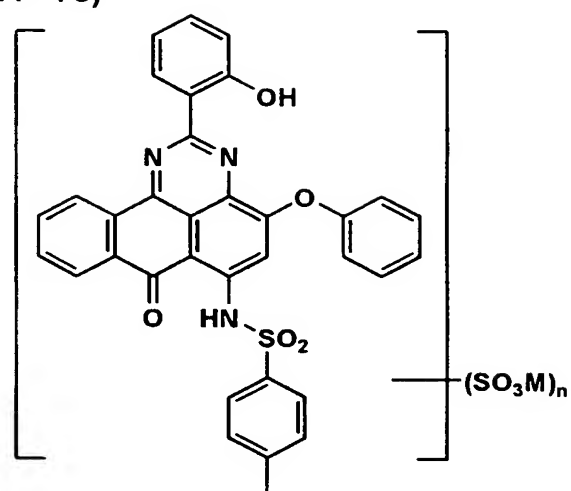
【0077】

【化 23】

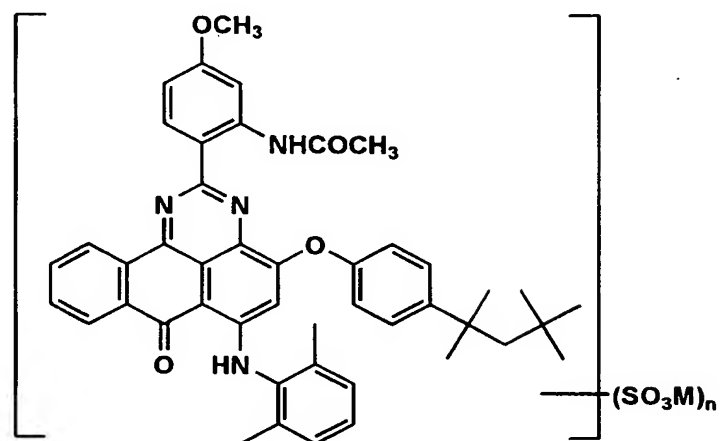
(A-77)



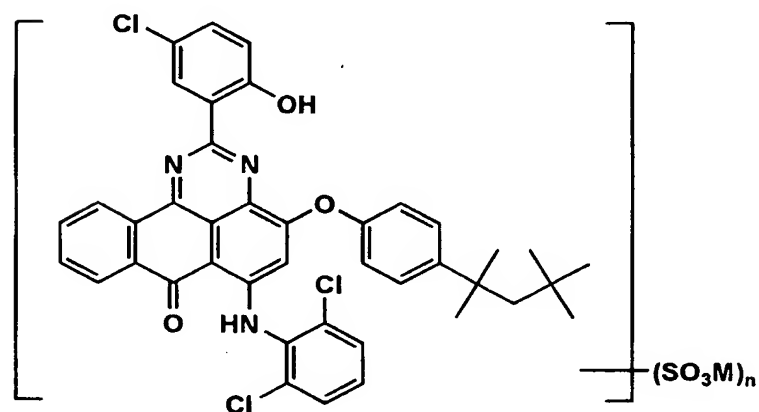
(A-78)



(A-79)



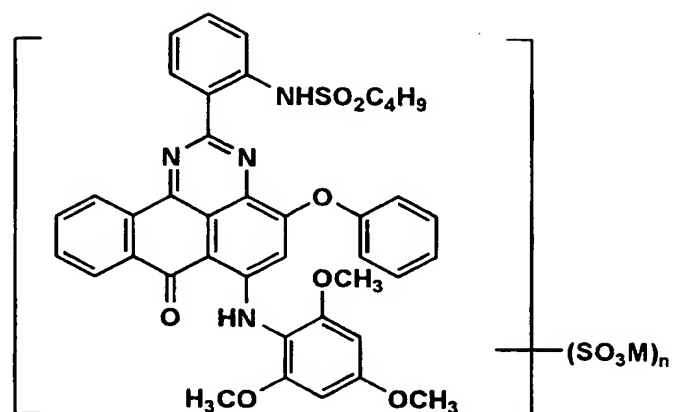
(A-80)



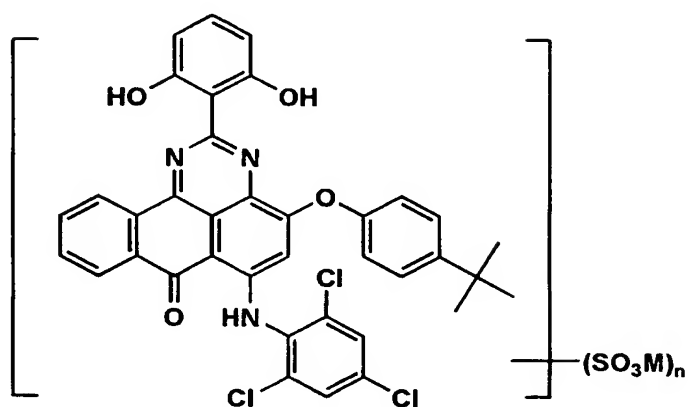
【0078】

【化 24】

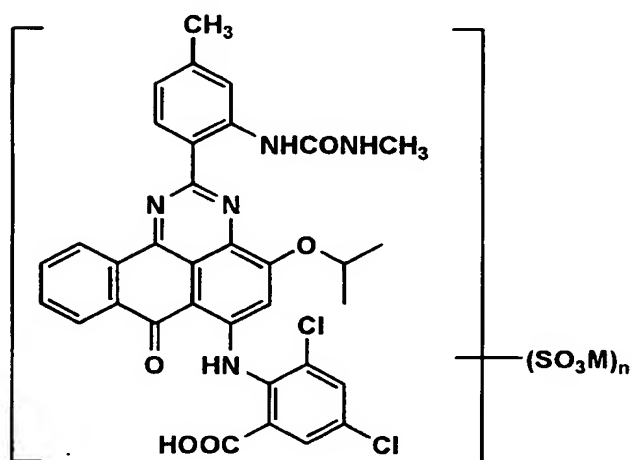
(A-81)



(A-82)

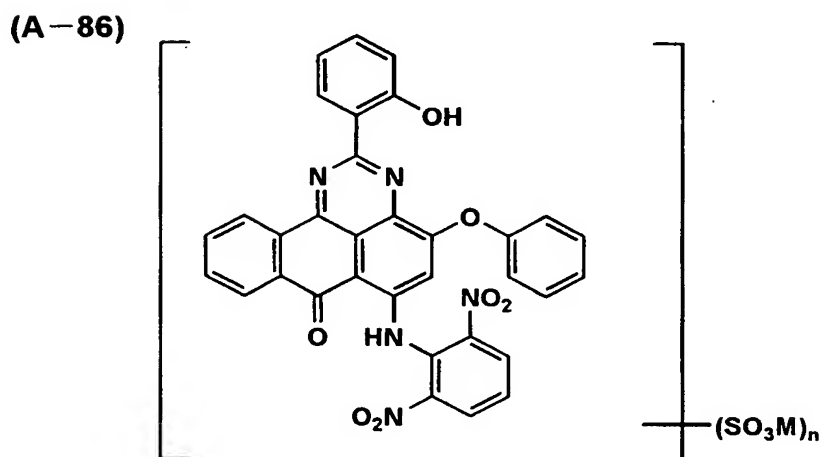
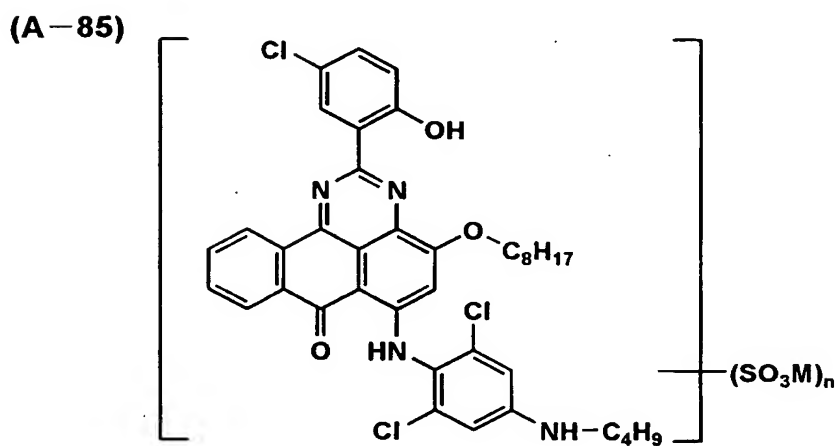
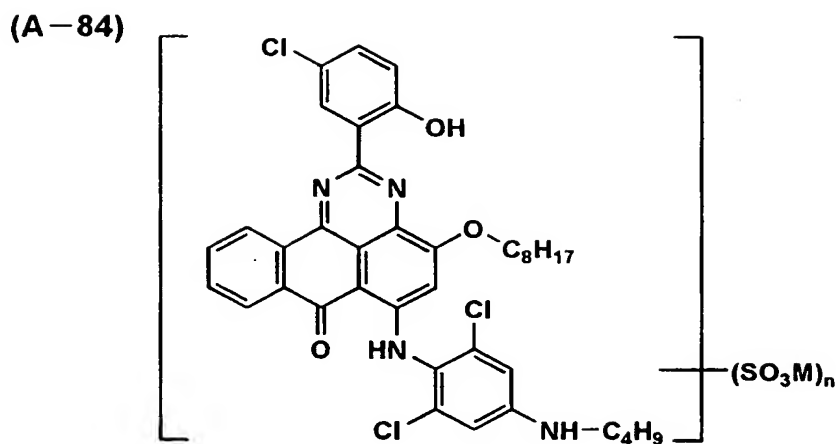


(A-83)



【0079】

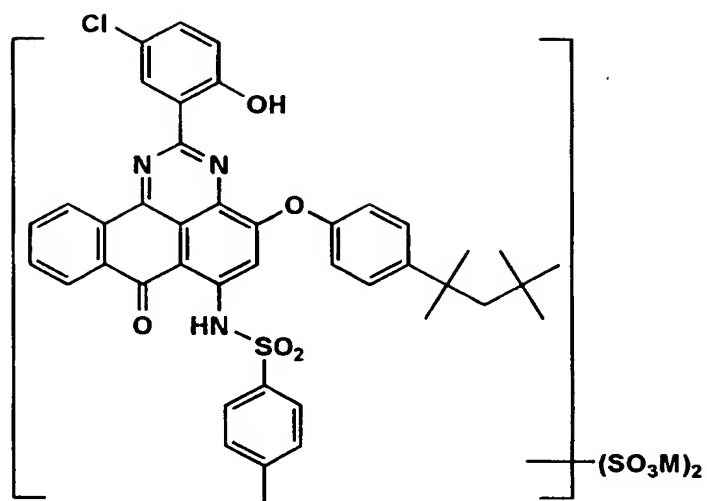
【化 2 5】



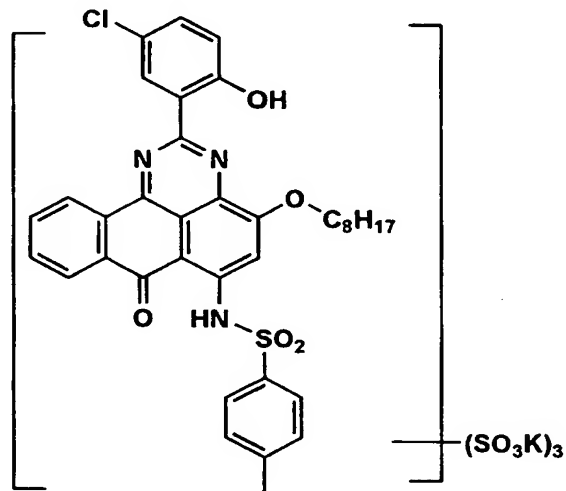
【 0 0 8 0 】

【化 26】

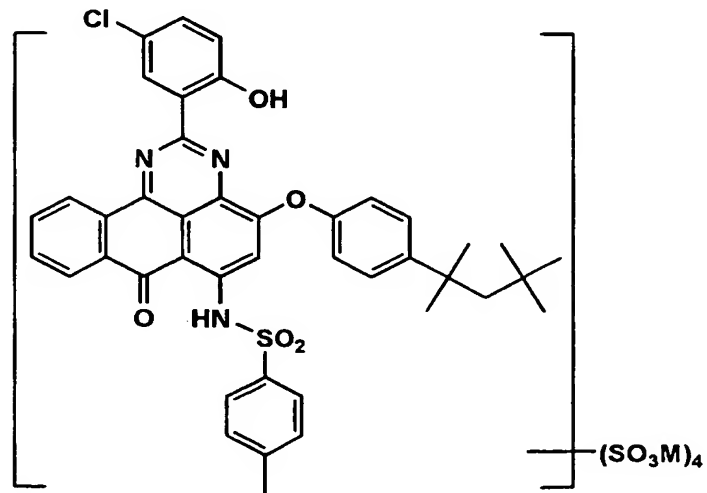
(A-87)



(A-88)



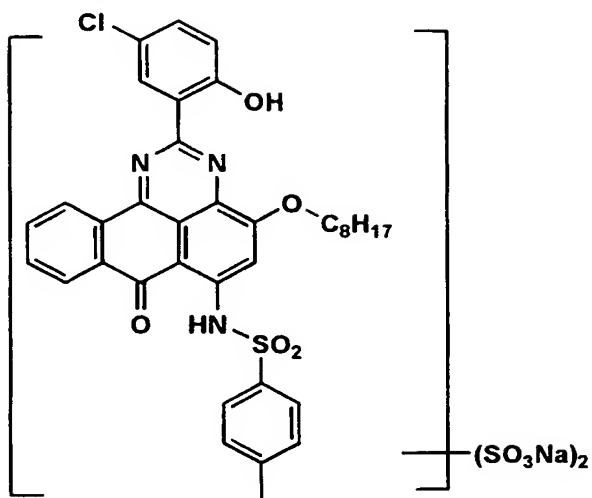
(A-89)



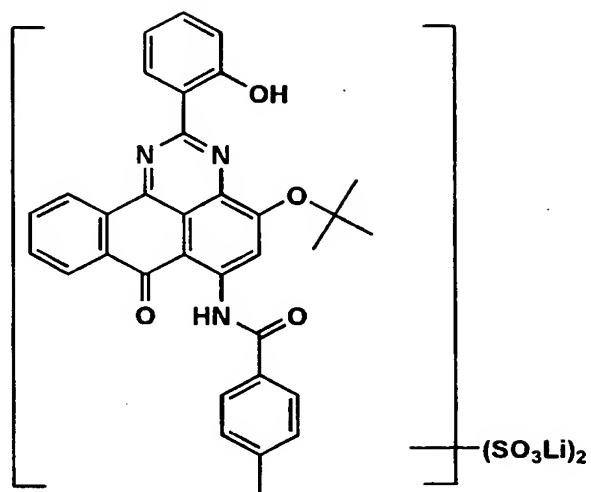
【0081】

【化 27】

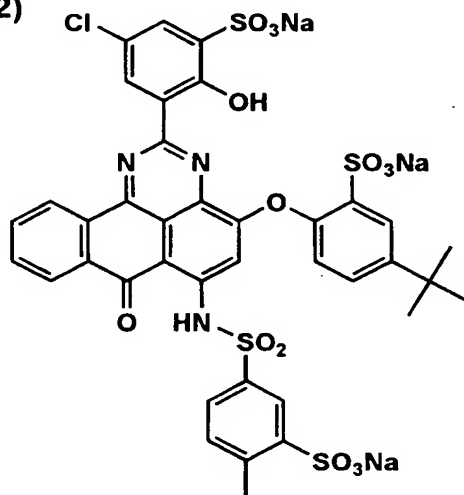
(A-90)



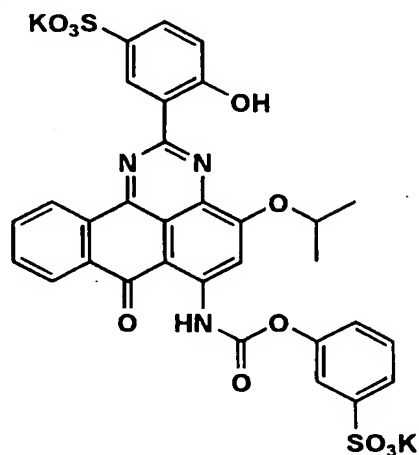
(A-91)



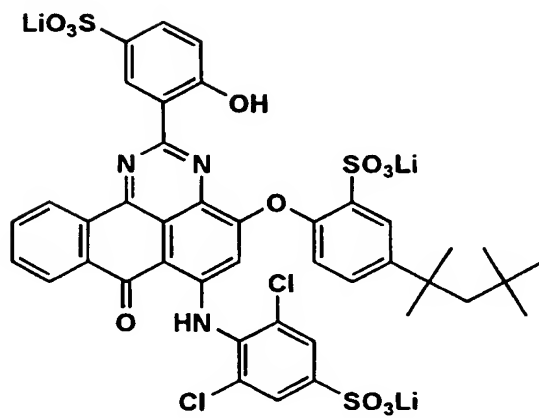
(A-92)



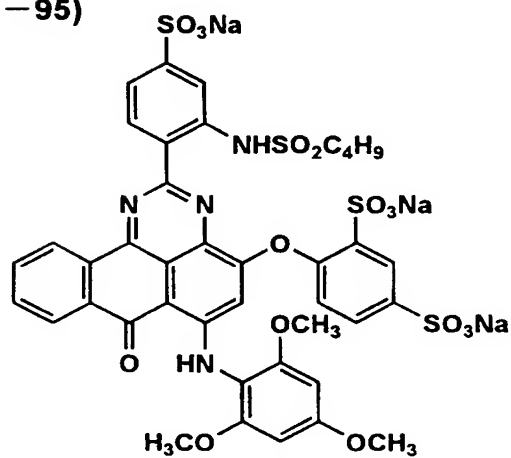
(A-93)



(A-94)



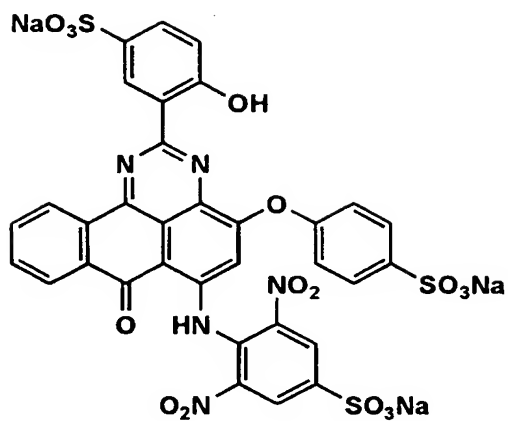
(A-95)



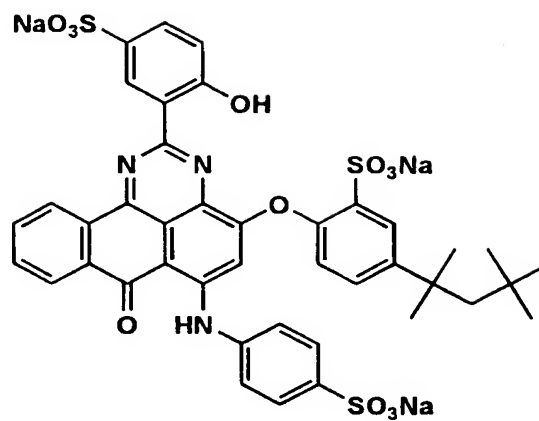
【0082】

【化 28】

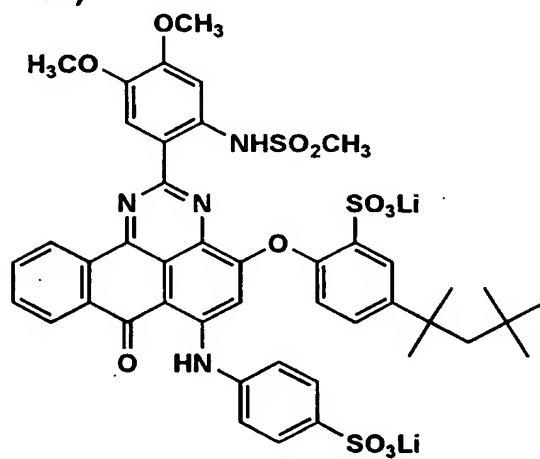
(A-96)



(A-97)



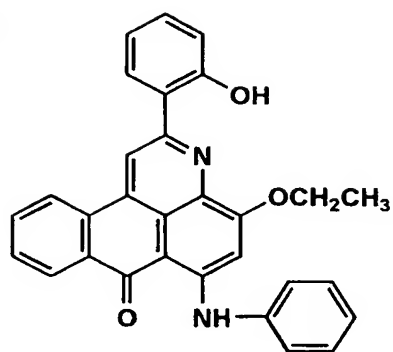
(A-98)



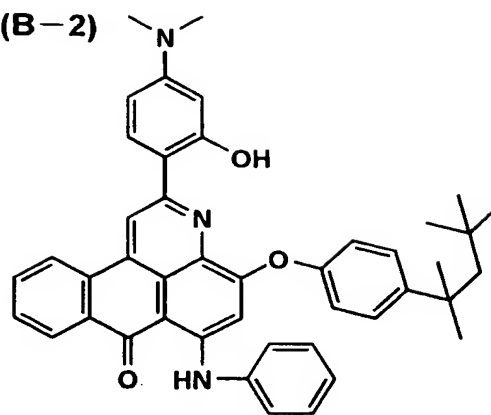
【0083】

【化 29】

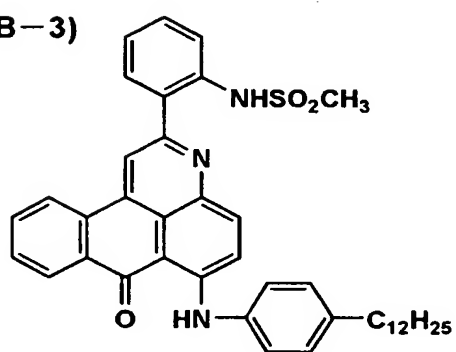
(B-1)



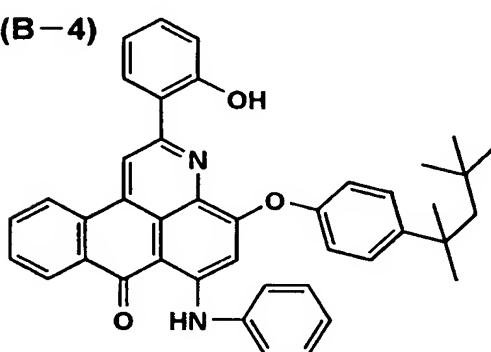
(B-2)



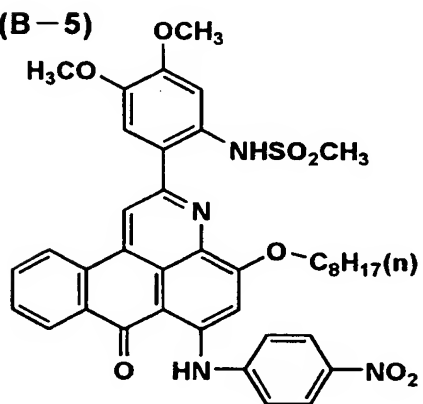
(B-3)



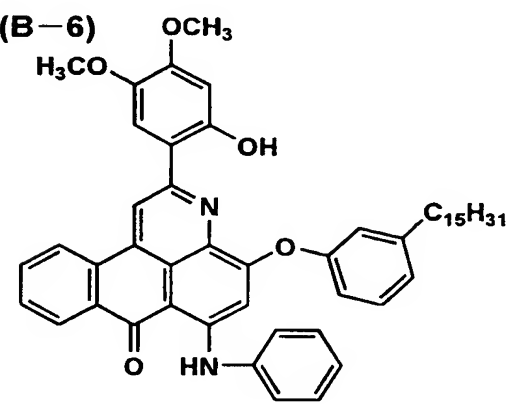
(B-4)



(B-5)



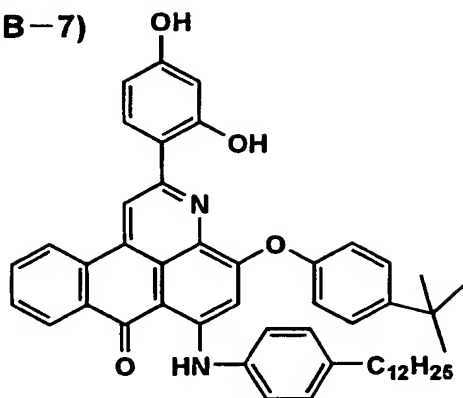
(B-6)



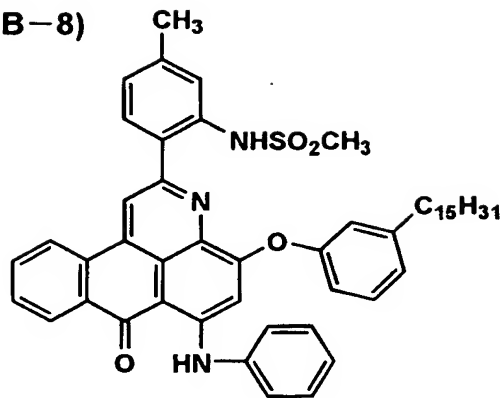
【0084】

【化 30】

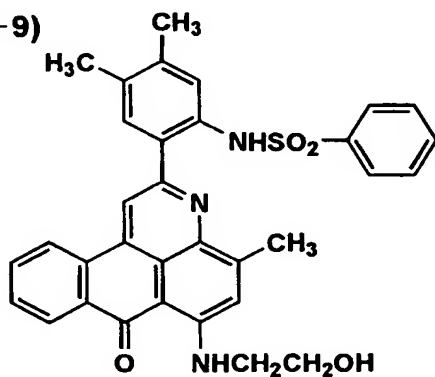
(B-7)



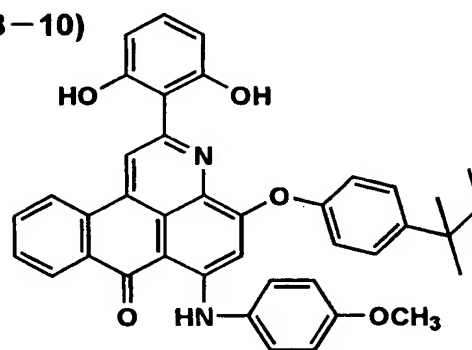
(B-8)



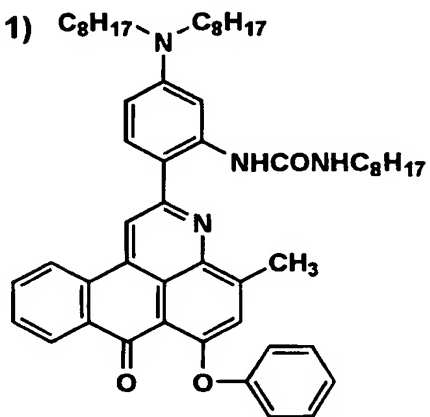
(B-9)



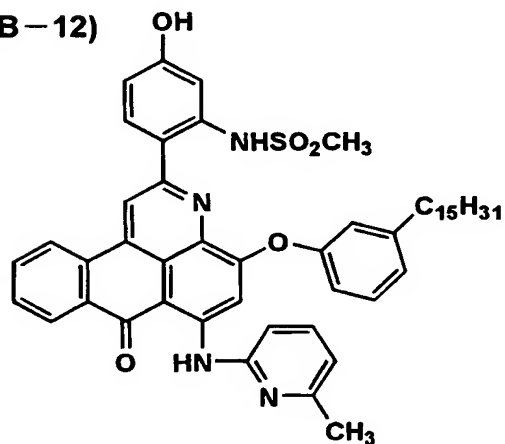
(B-10)



(B-11)



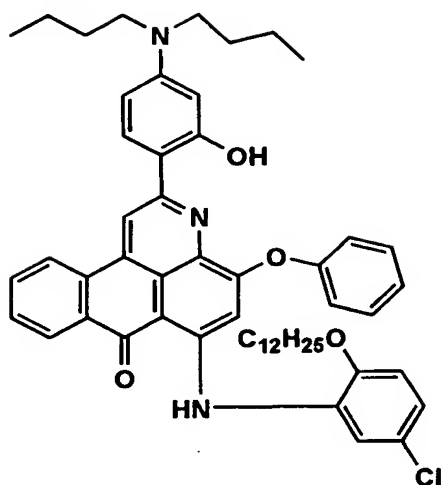
(B-12)



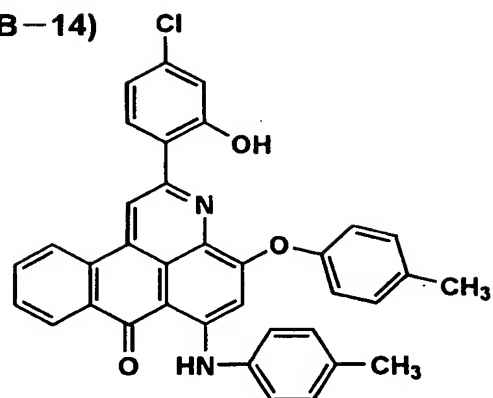
【0085】

【化 3 1】

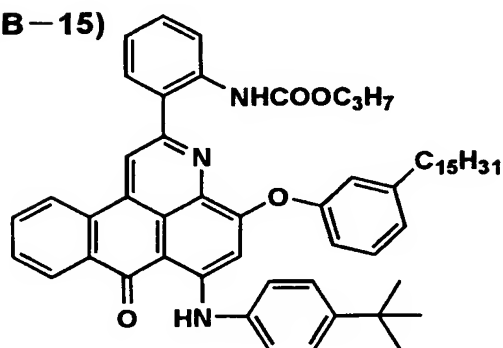
(B-13)



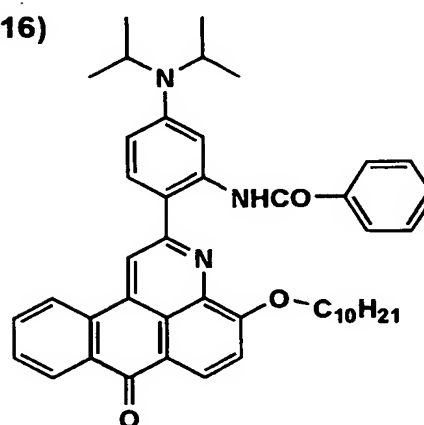
(B-14)



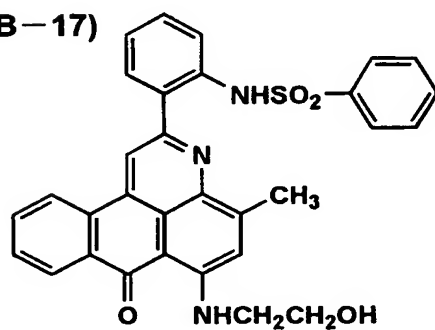
(B-15)



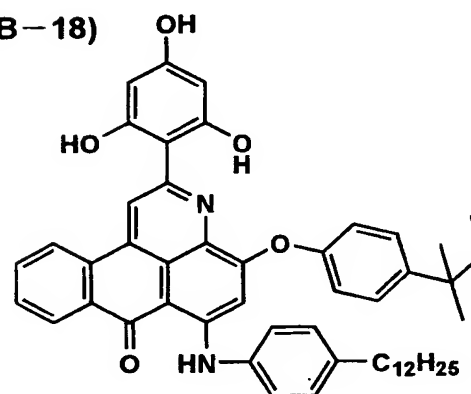
(B-16)



(B-17)



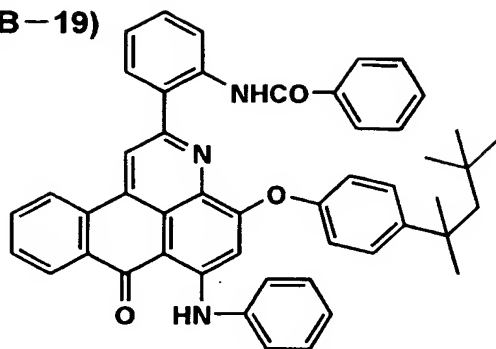
(B-18)



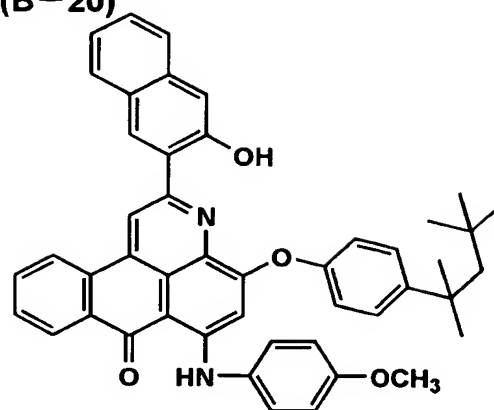
【0086】

【化 3 2】

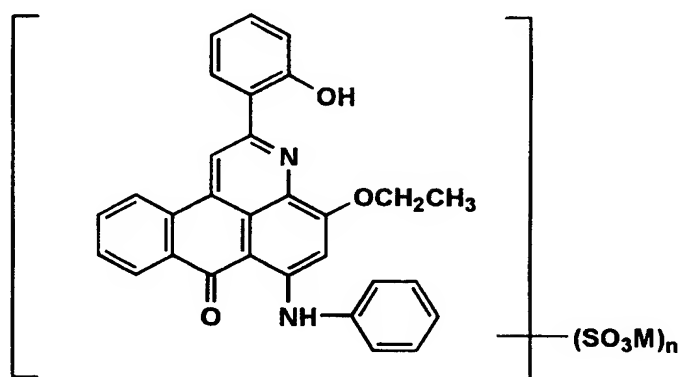
(B-19)



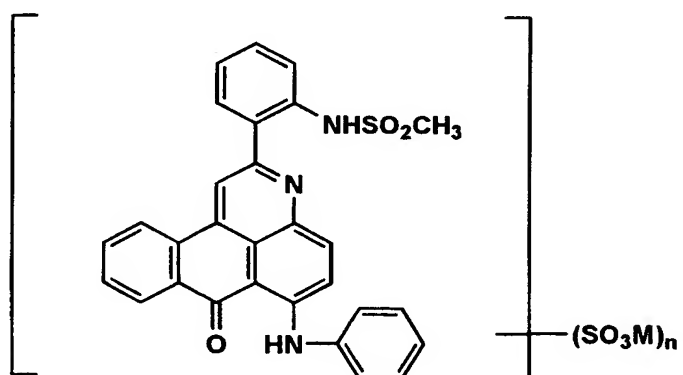
(B-20)



(B-21)



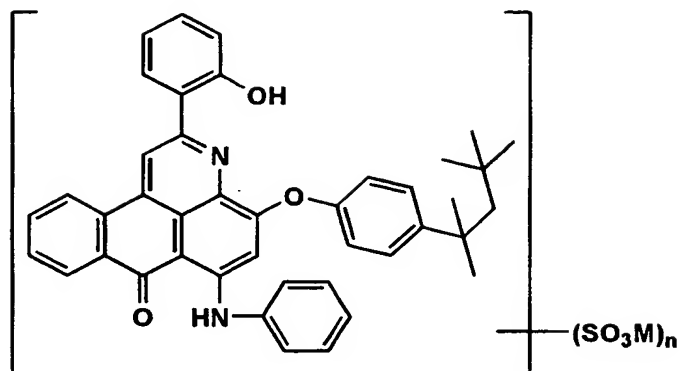
(B-22)



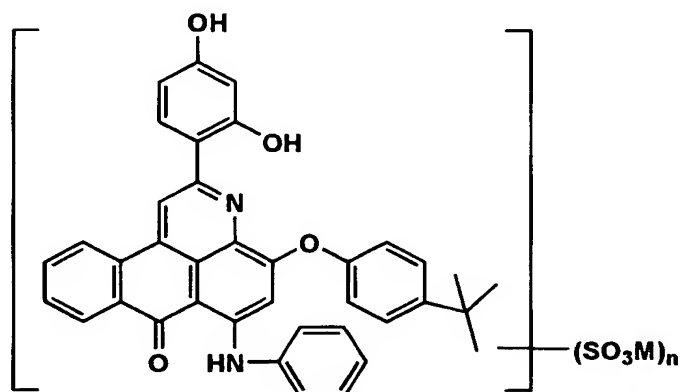
【0087】

【化 3 3】

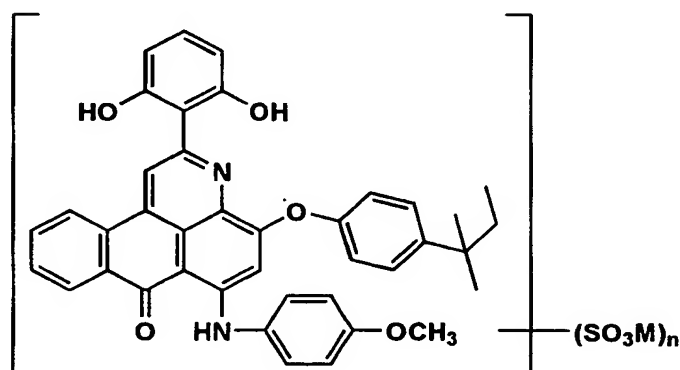
(B-23)



(B-24)



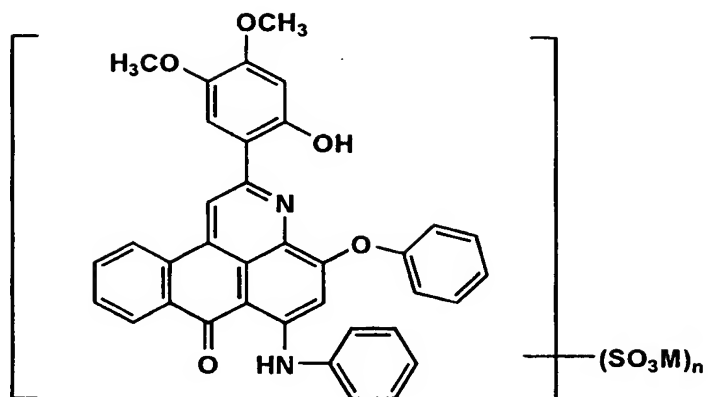
(B-25)



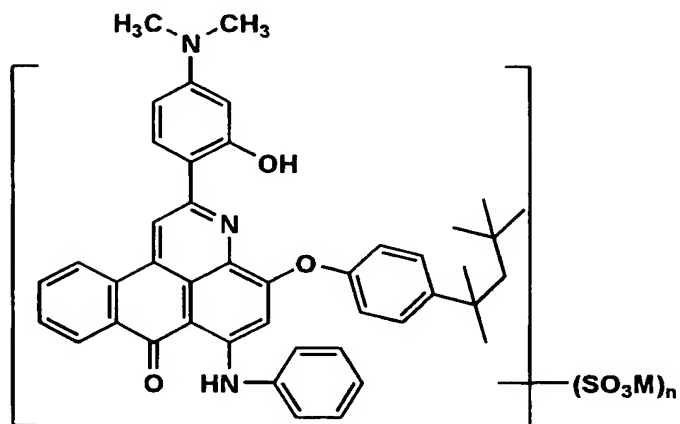
【0088】

【化 3 4】

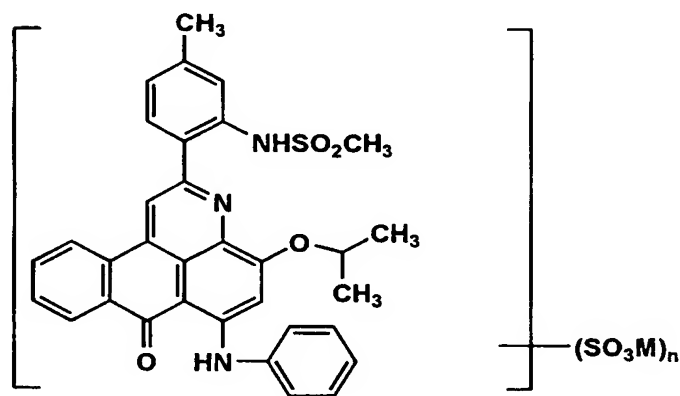
(B-26)



(B-27)



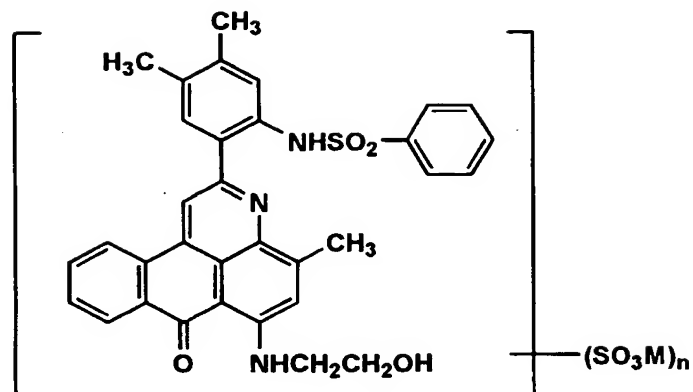
(B-28)



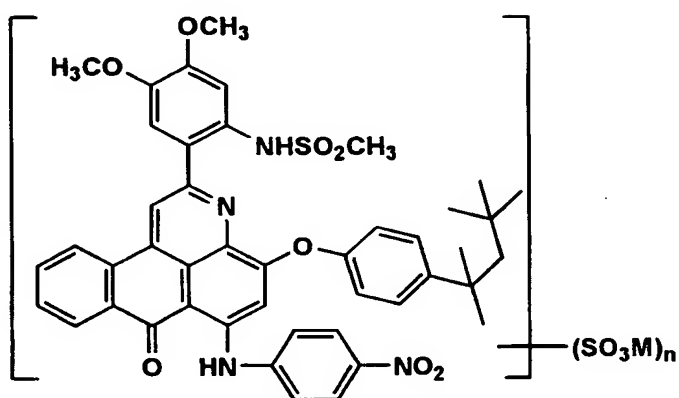
【0089】

【化 35】

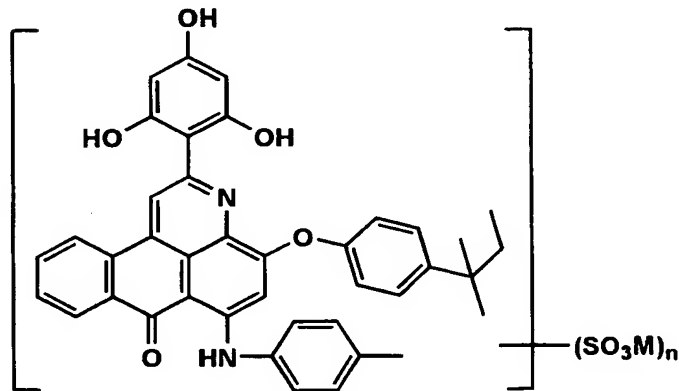
(B-29)



(B-30)



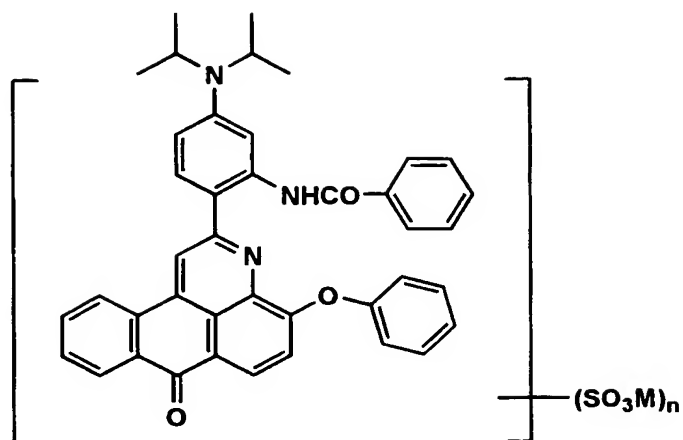
(B-31)



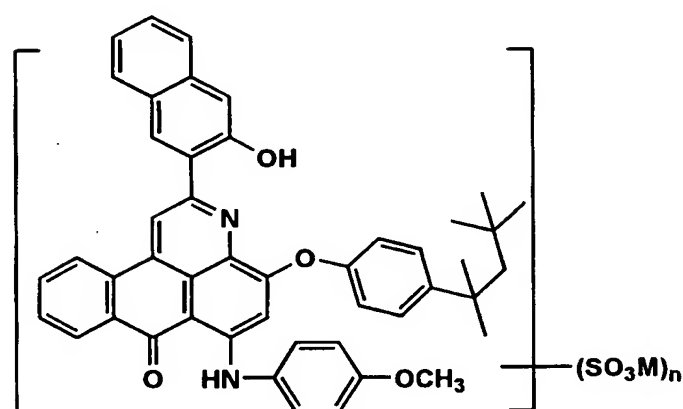
【0090】

【化 3 6】

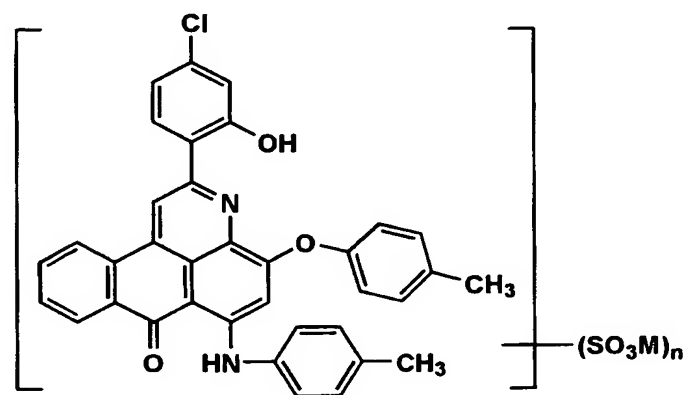
(B-32)



(B-33)



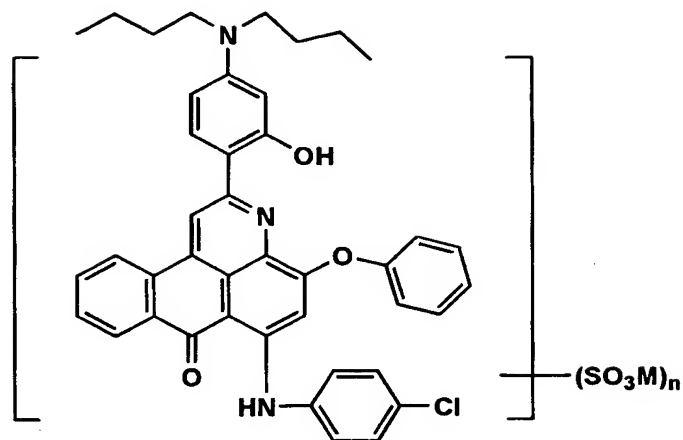
(B-34)



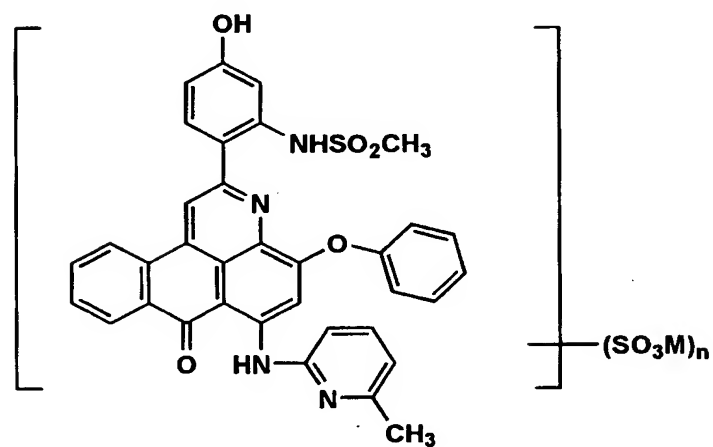
【 0 0 9 1 】

【化 37】

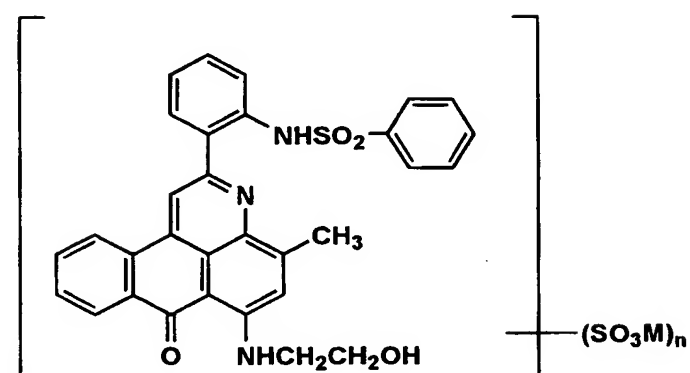
(B-35)



(B-36)

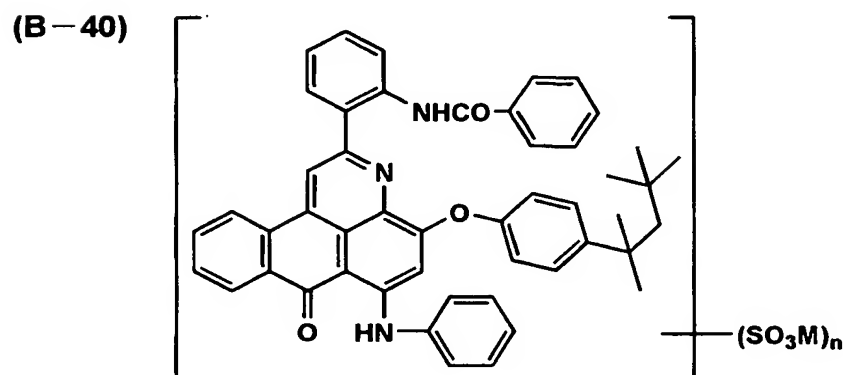
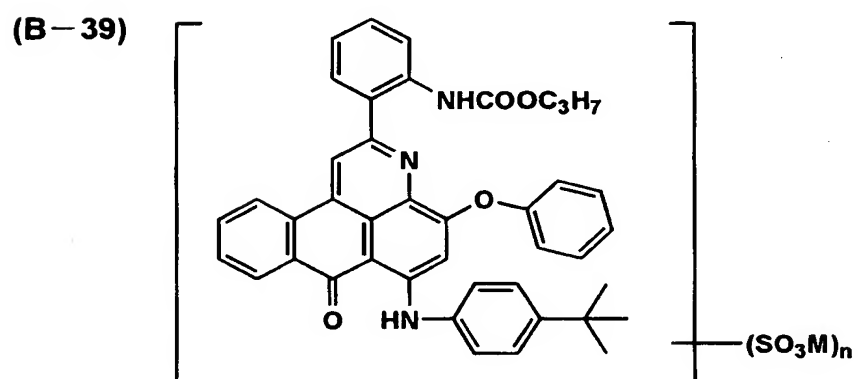
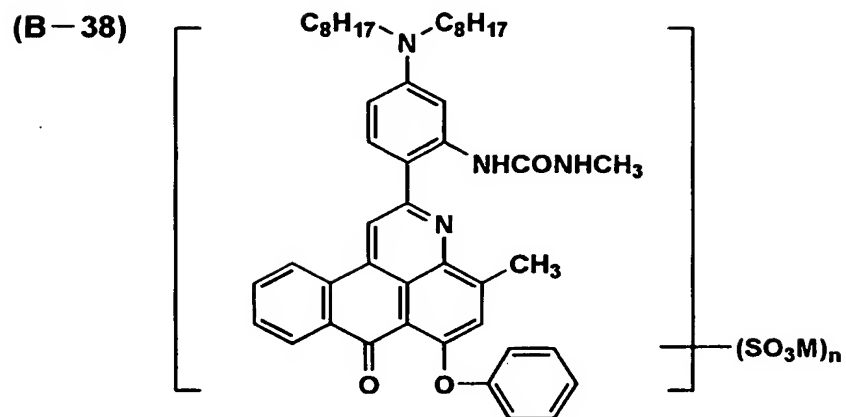


(B-37)



【0092】

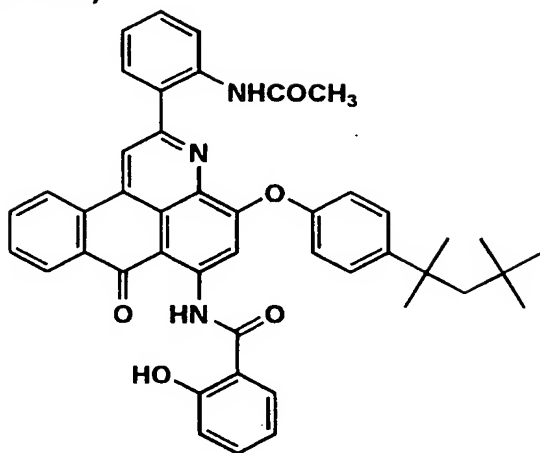
【化 38】



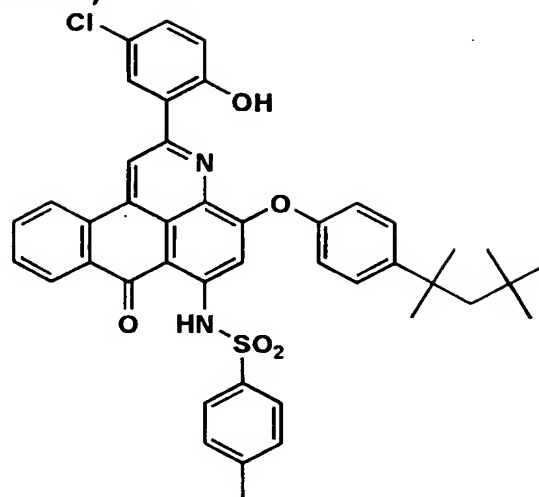
【0093】

【化 39】

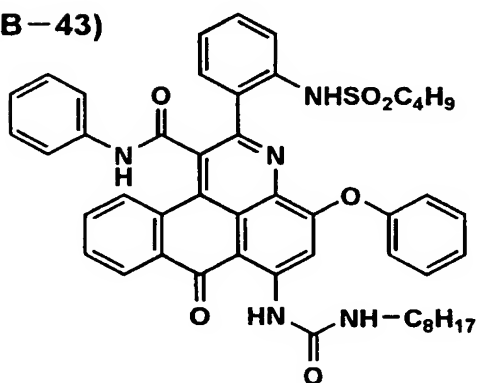
(B-41)



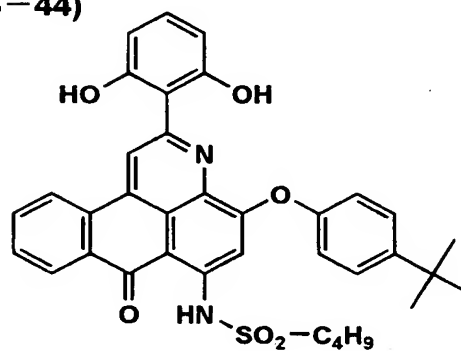
(B-42)



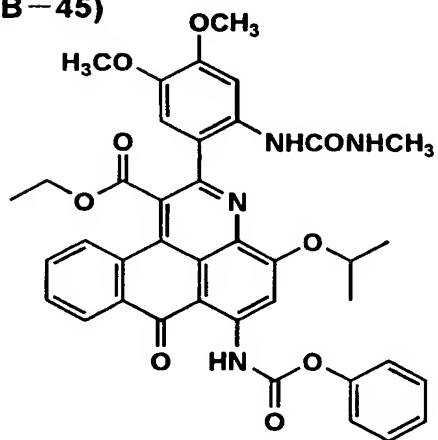
(B-43)



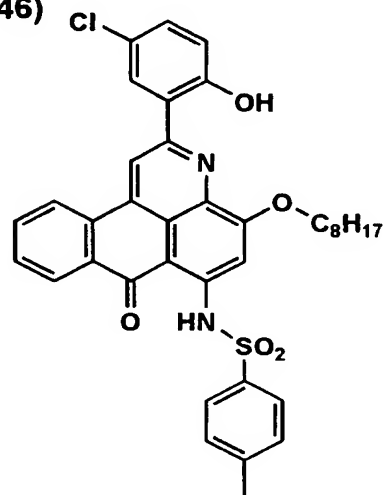
(B-44)



(B-45)



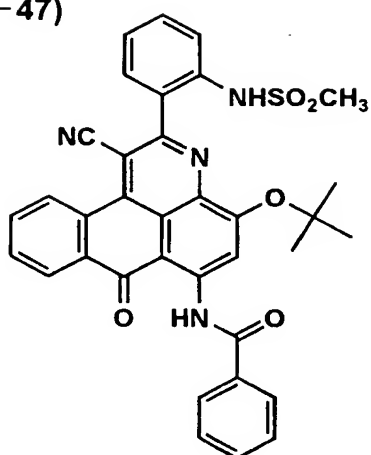
(B-46)



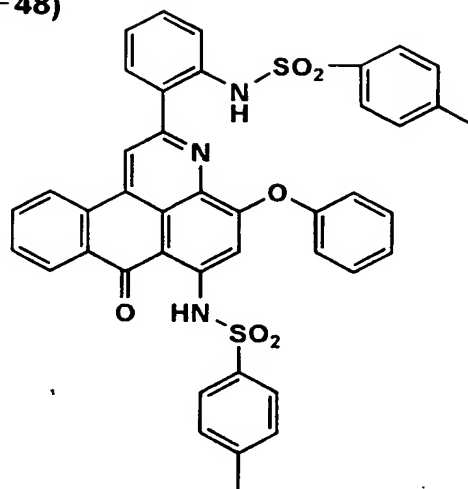
【0094】

【化 40】

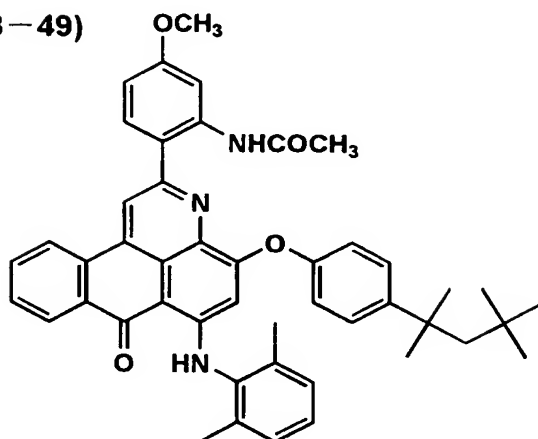
(B-47)



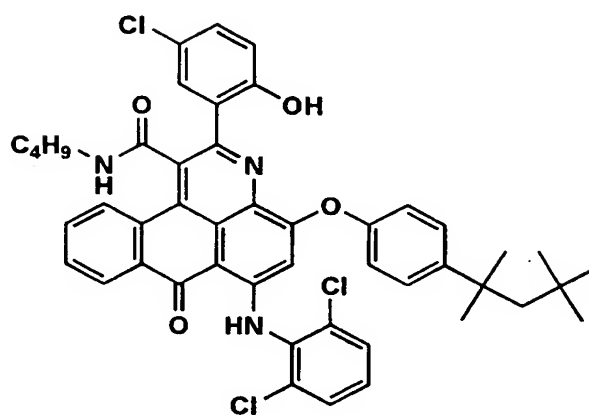
(B-48)



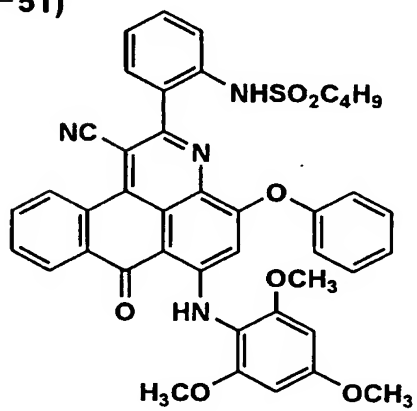
(B-49)



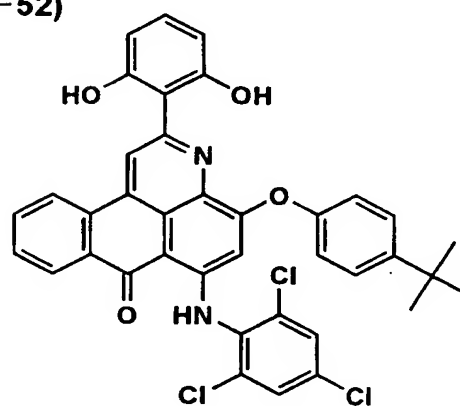
(B-50)



(B-51)



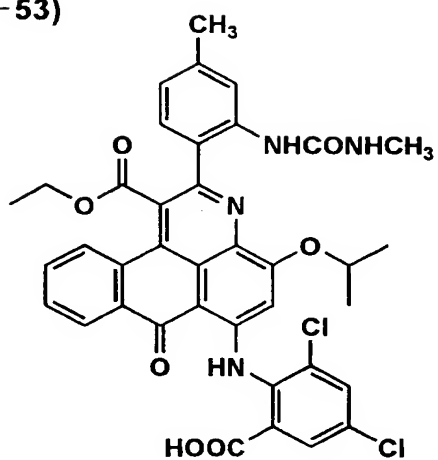
(B-52)



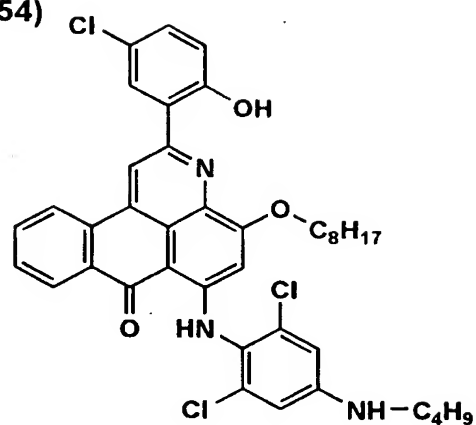
【0095】

【化 4 1】

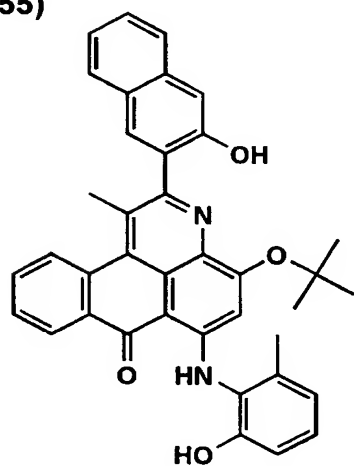
(B-53)



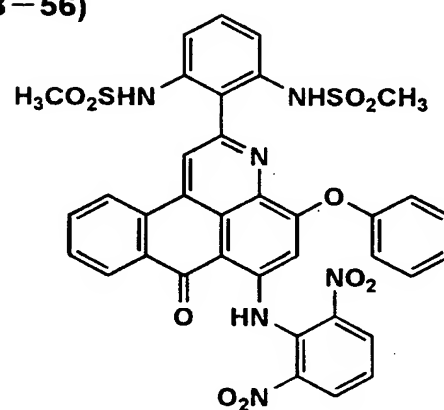
(B-54)



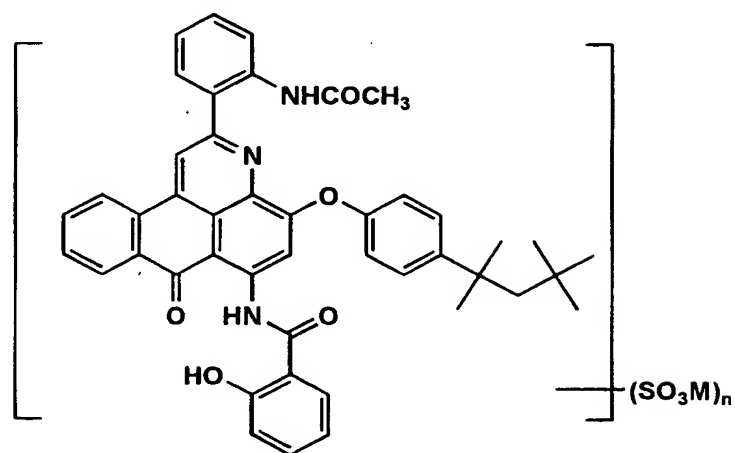
(B-55)



(B-56)



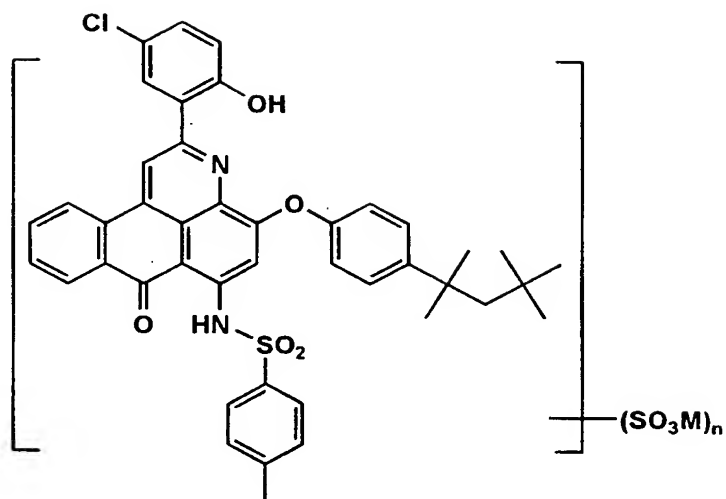
(B-57)



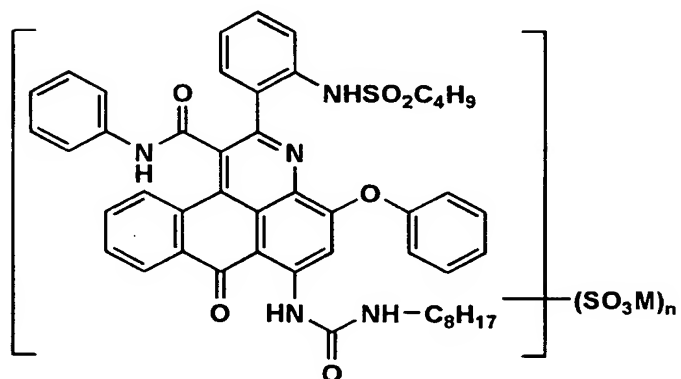
【0096】

【化 4 2】

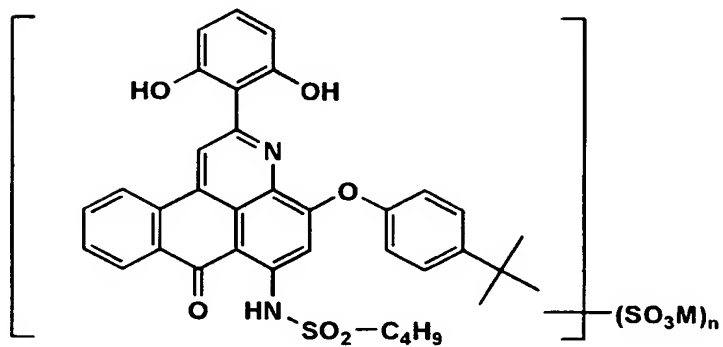
(B-58)



(B-59)



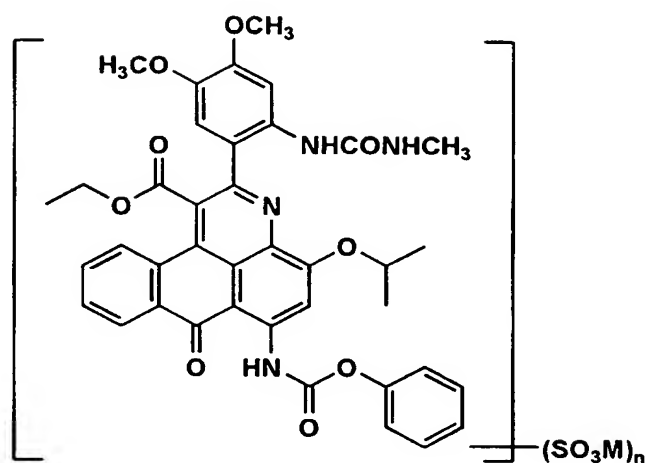
(B-60)



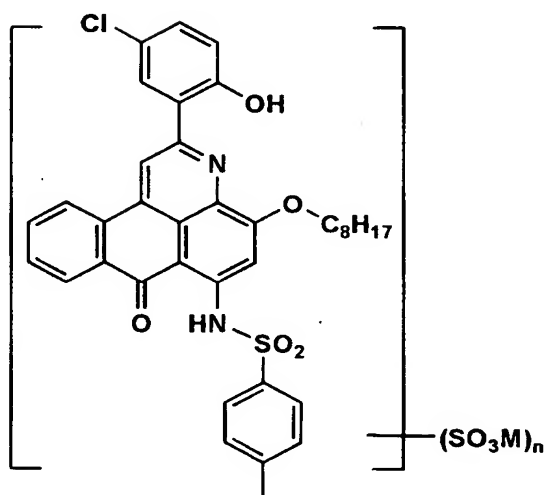
【0097】

【化 4 3】

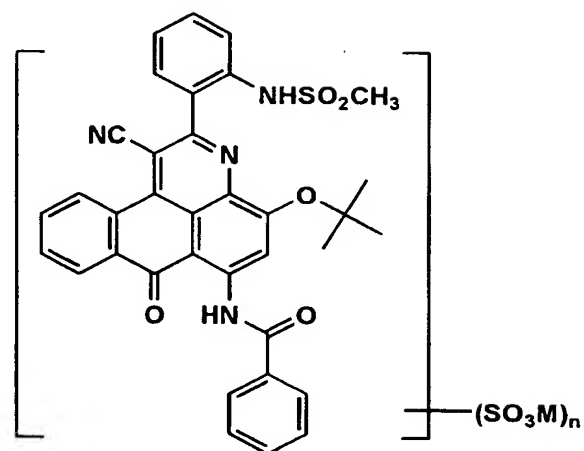
(B-61)



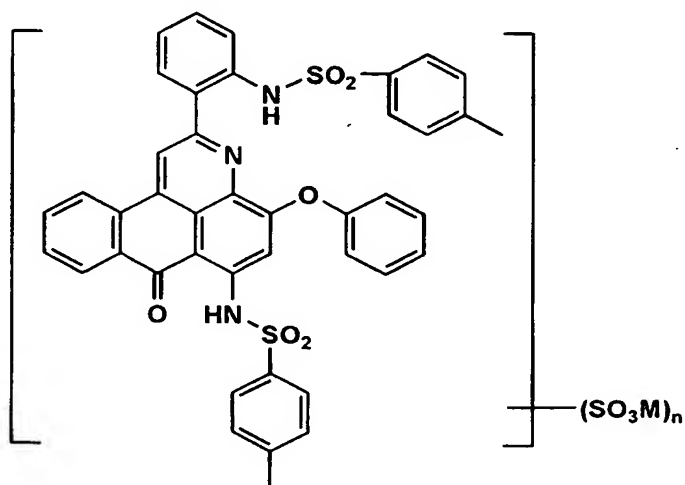
(B-62)



(B-63)



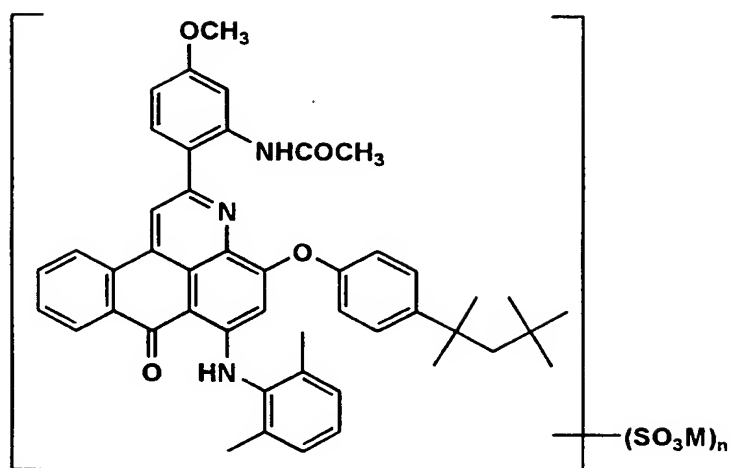
(B-64)



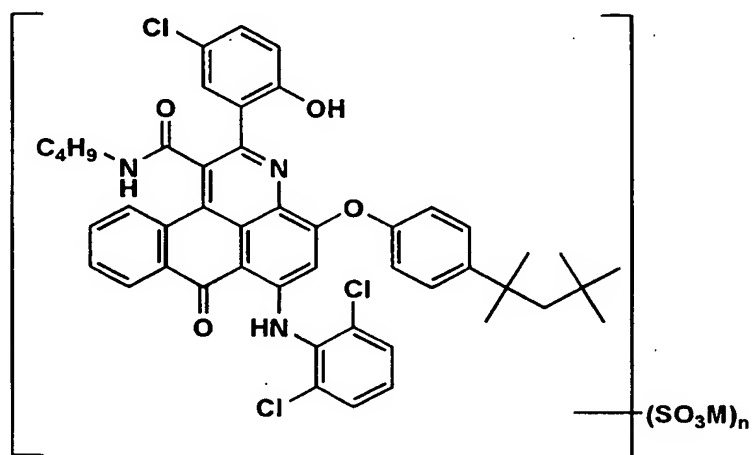
【0098】

【化 4 4】

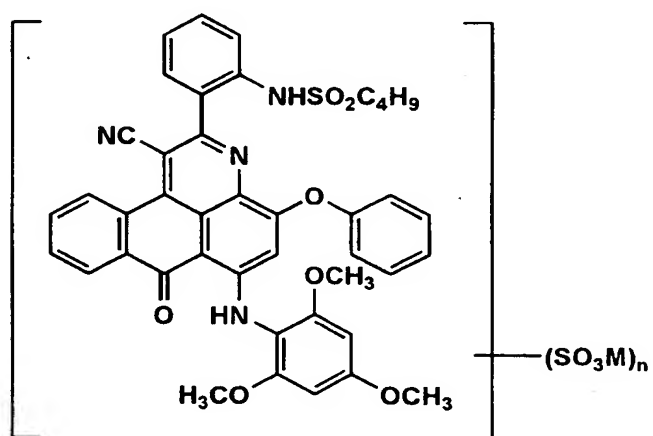
(B-65)



(B-66)



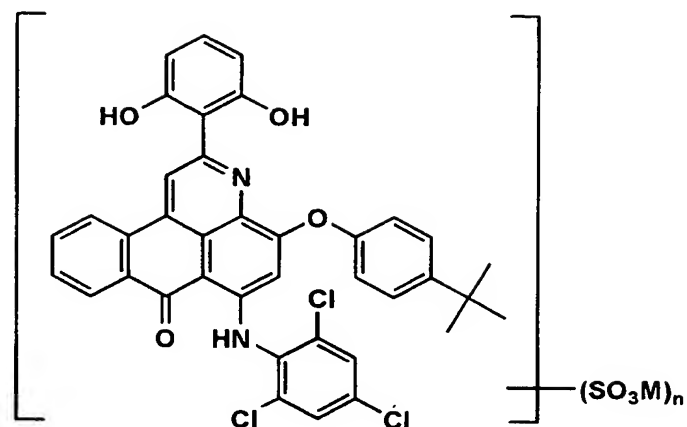
(B-67)



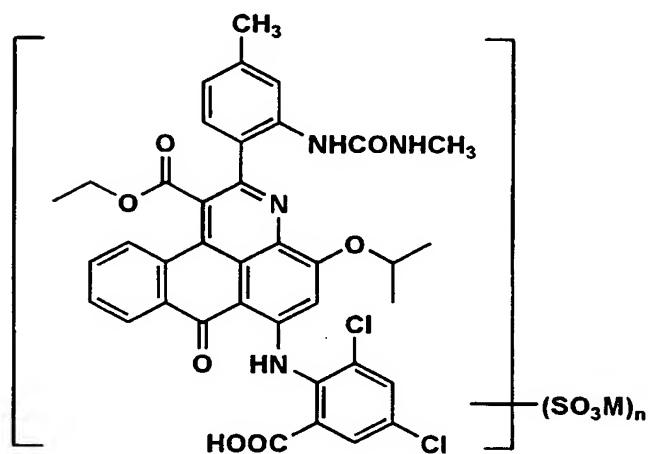
【0099】

【化 4 5】

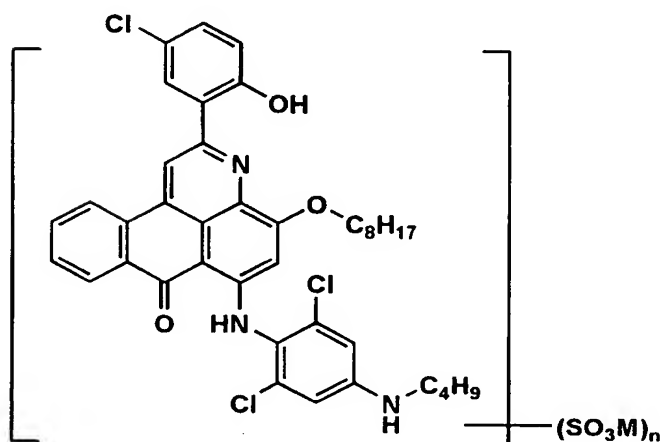
(B-68)



(B-69)



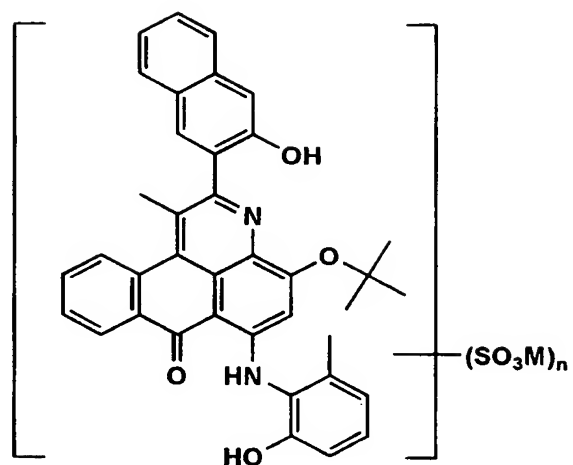
(B-70)



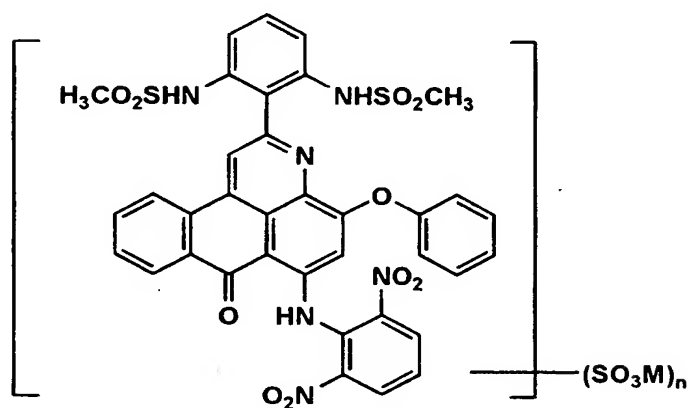
【0100】

【化 4 6】

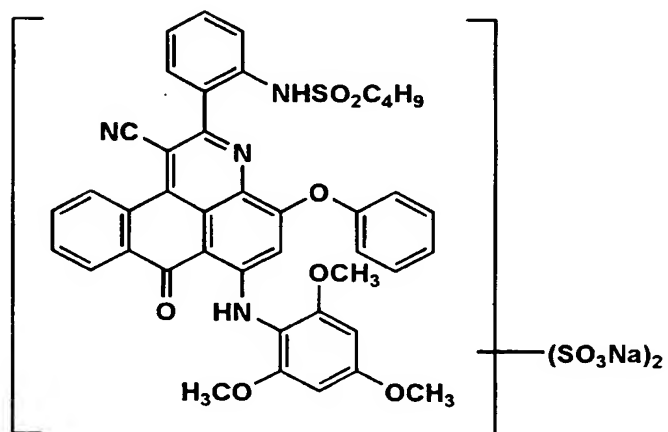
(B-71)



(B-72)



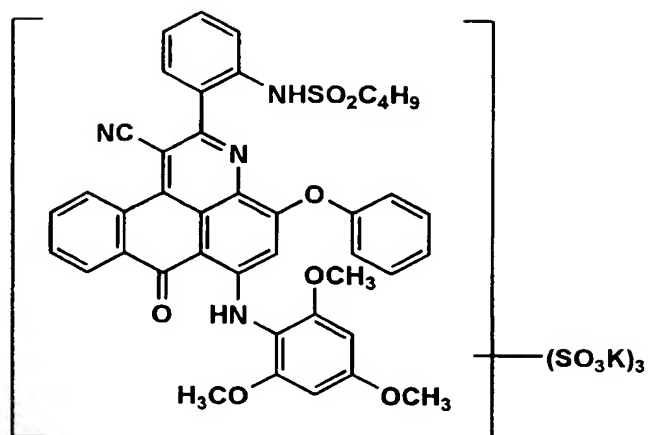
(B-73)



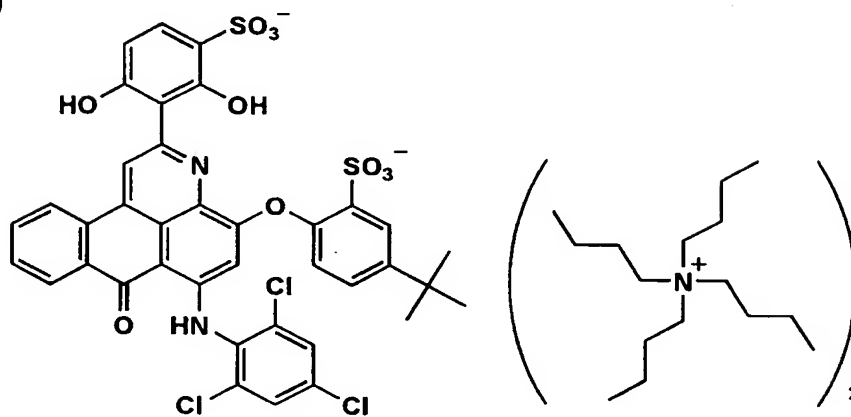
【0101】

【化 47】

(B-74)



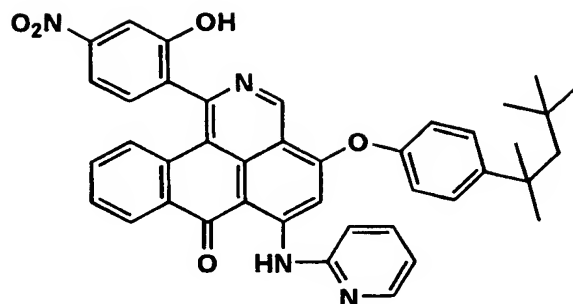
(B-75)



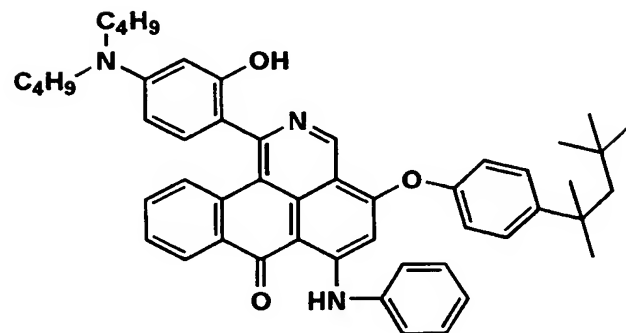
【0102】

【化 48】

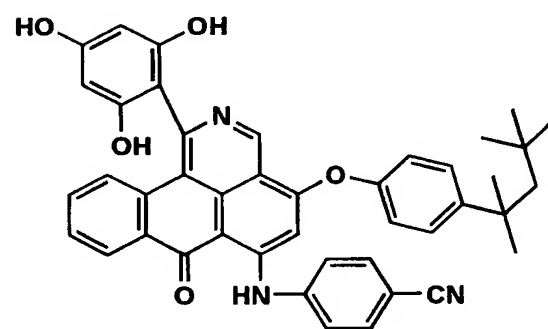
(C-1)



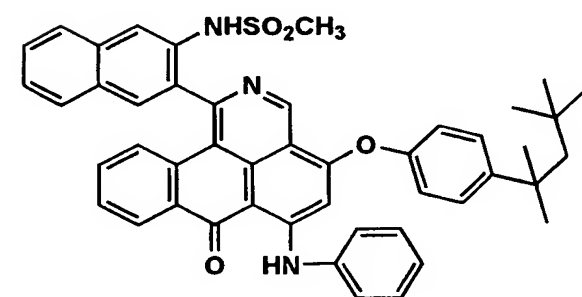
(C-2)



(C-3)



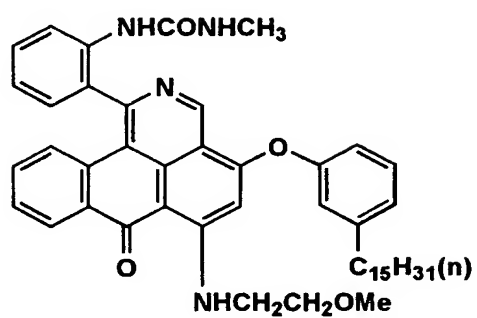
(C-4)



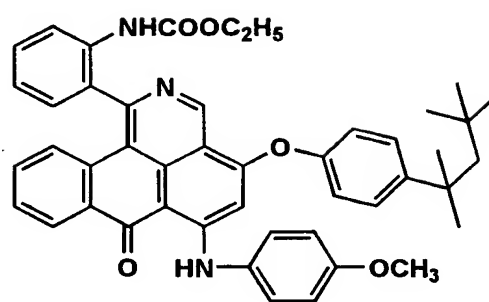
【0103】

【化 4 9】

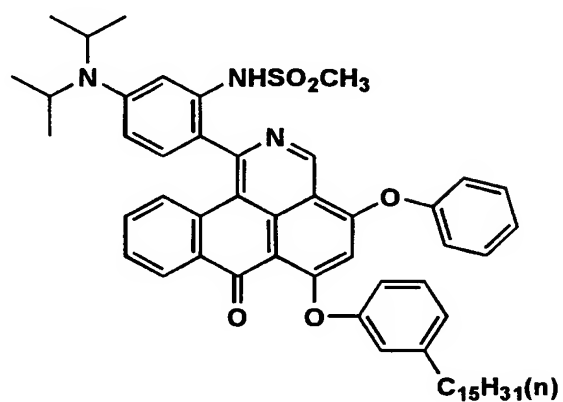
(C-5)



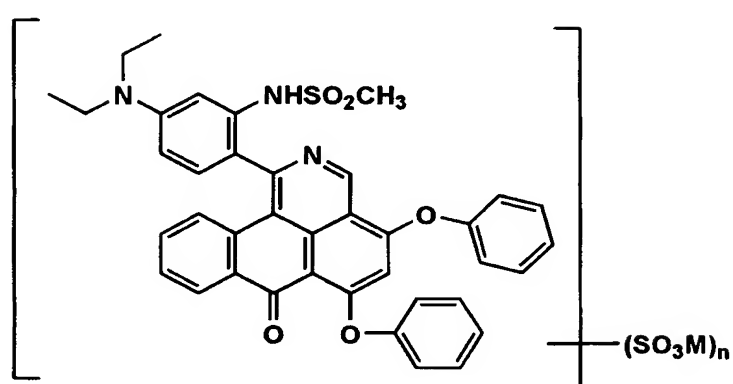
(C-6)



(C-7)



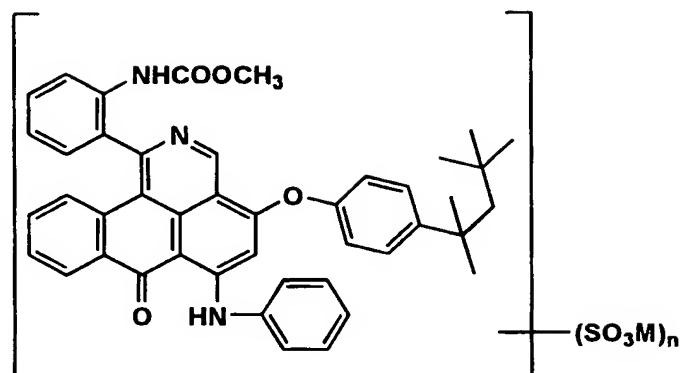
(C-8)



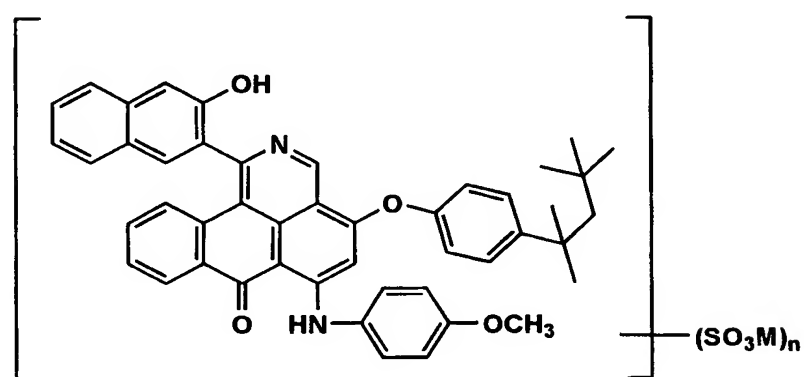
【0104】

【化 5 0】

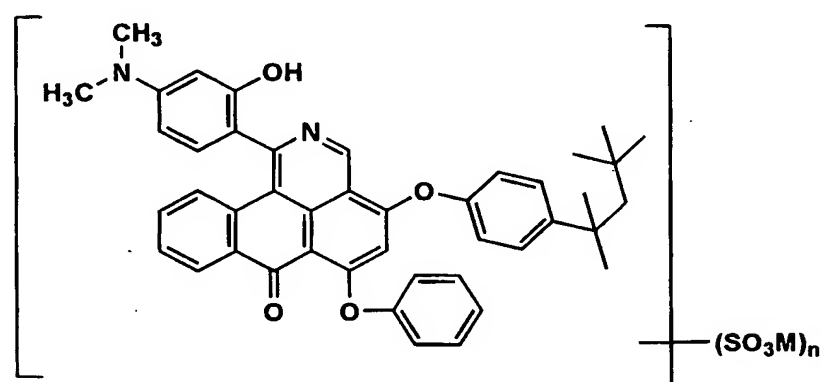
(C-9)



(C-10)

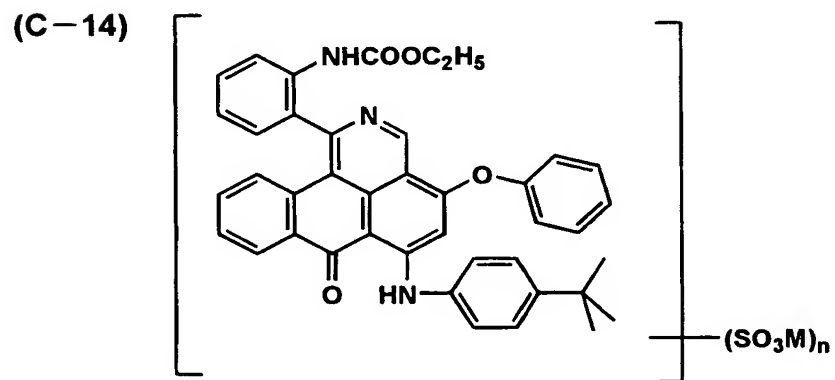
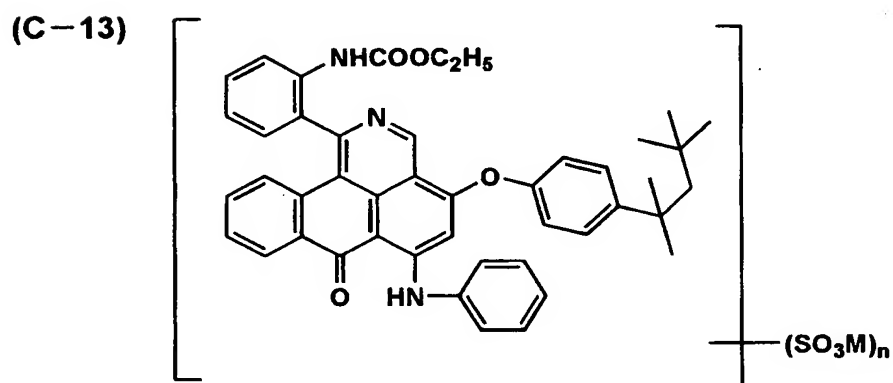
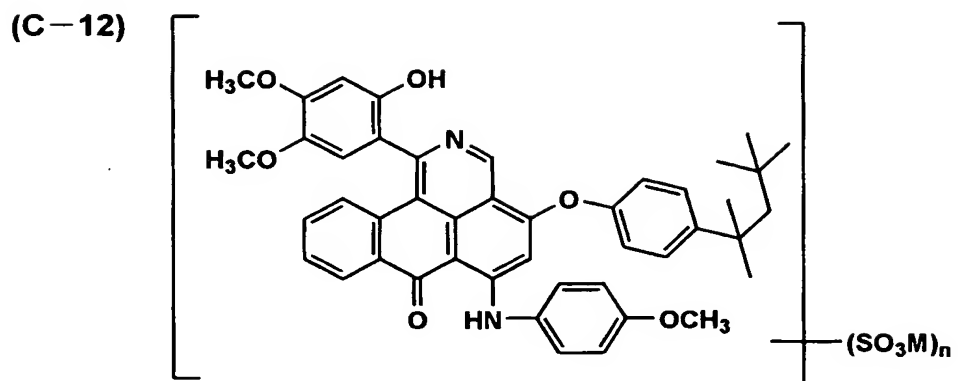


(C-11)



【 0 1 0 5 】

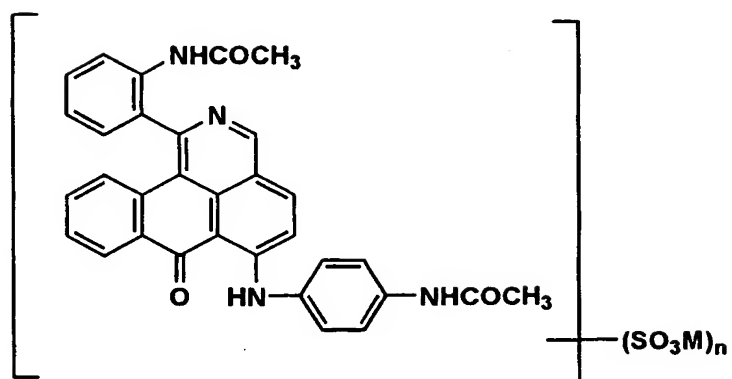
【化 5 1】



【0106】

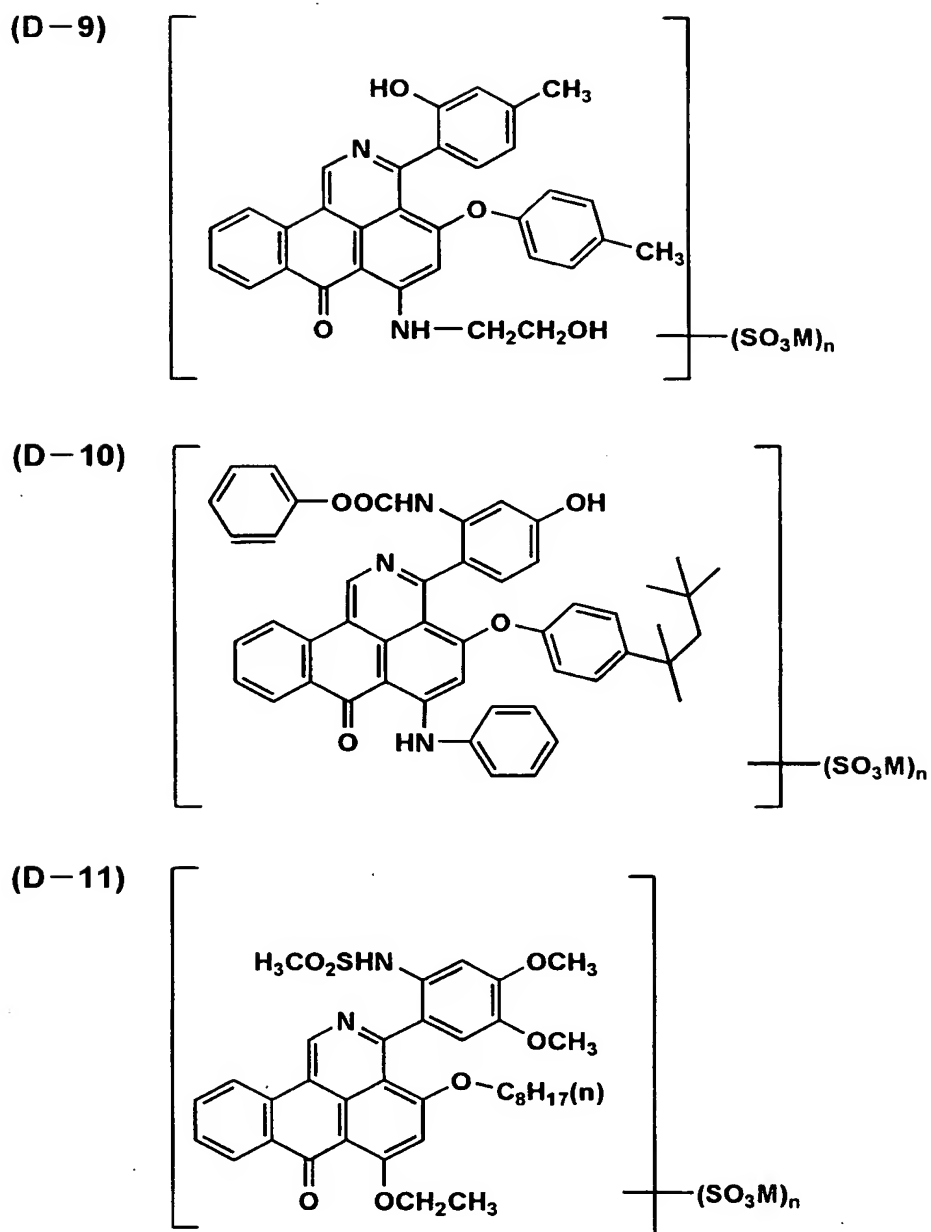
【化 5 2】

(C-15)



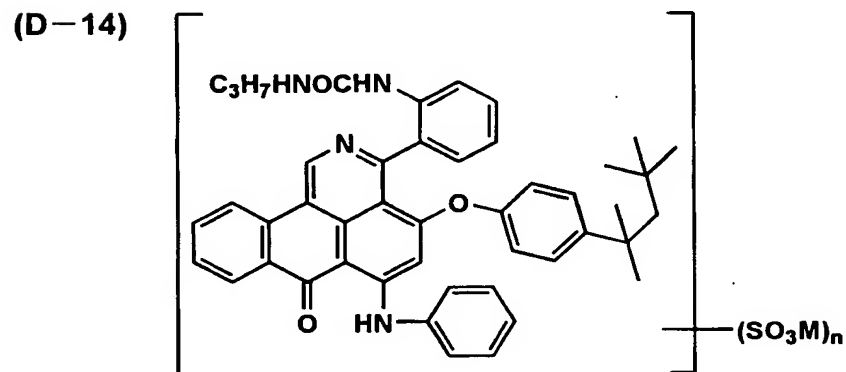
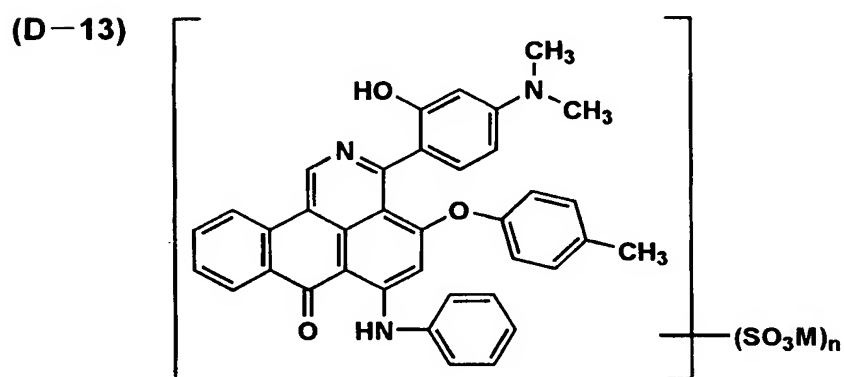
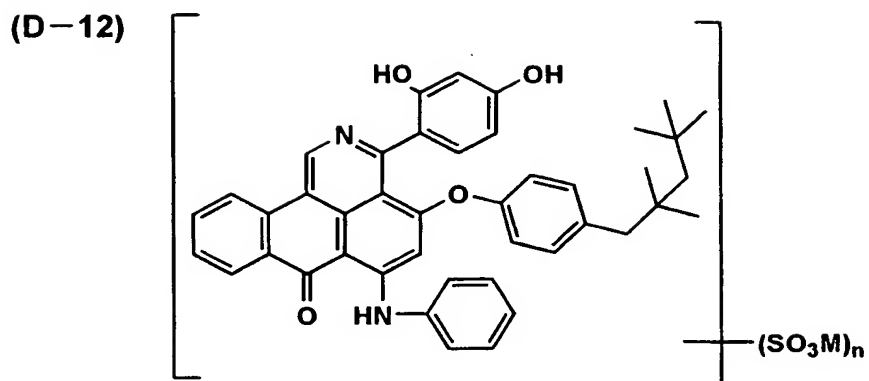
【0107】

【化 5 4】



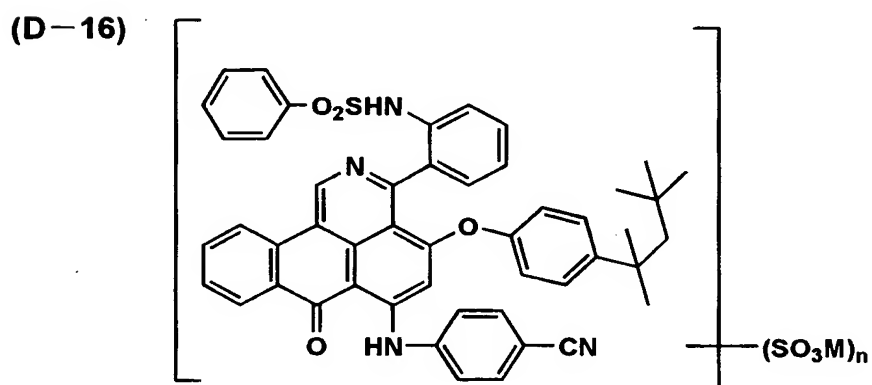
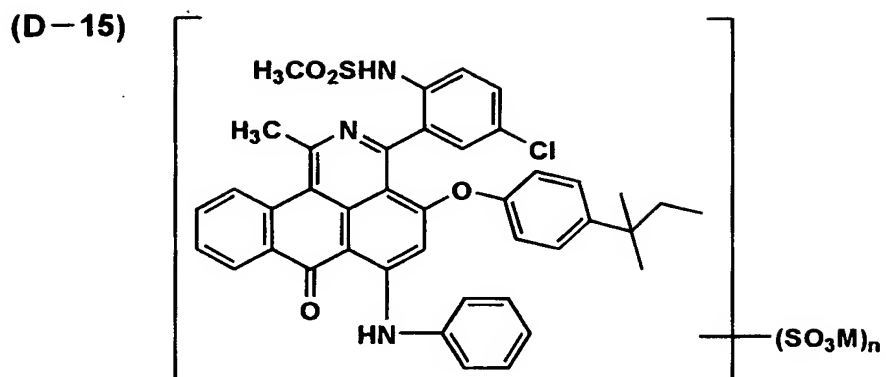
【0109】

【化 5 5】



【0110】

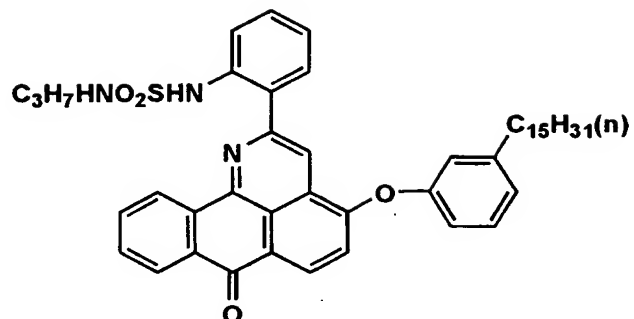
【化 56】



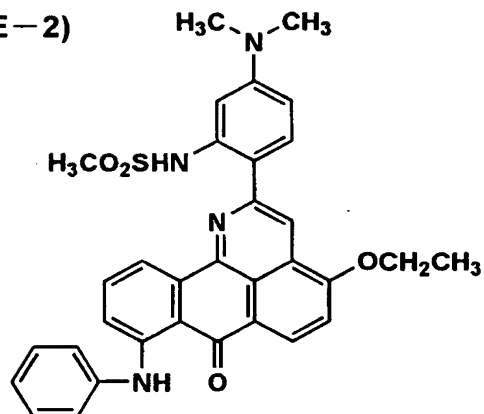
【0111】

【化 57】

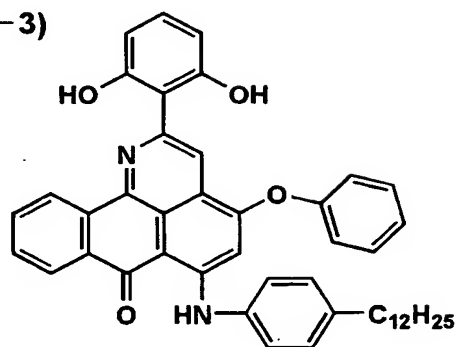
(E-1)



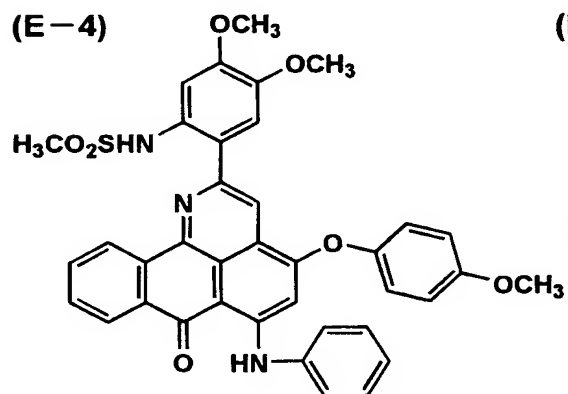
(E-2)



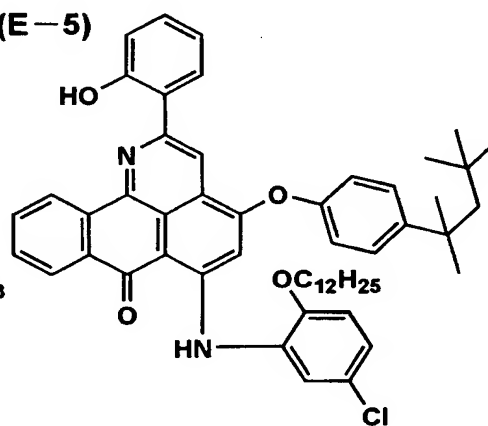
(E-3)



(E-4)



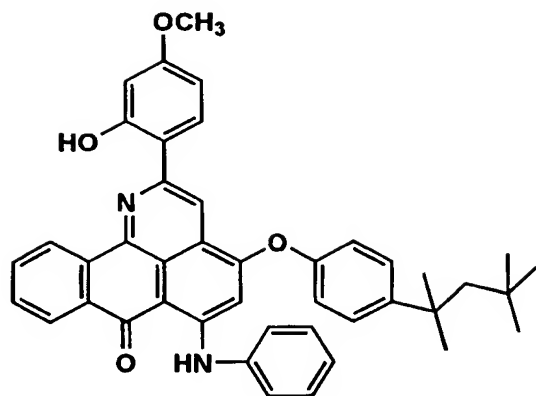
(E-5)



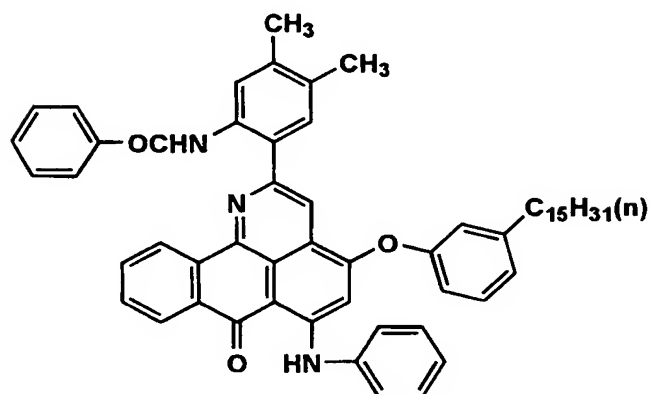
【0112】

【化 58】

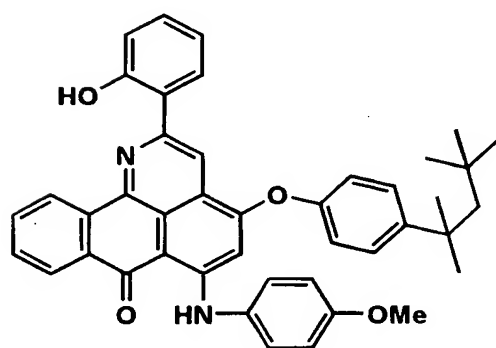
(E-6)



(E-7)



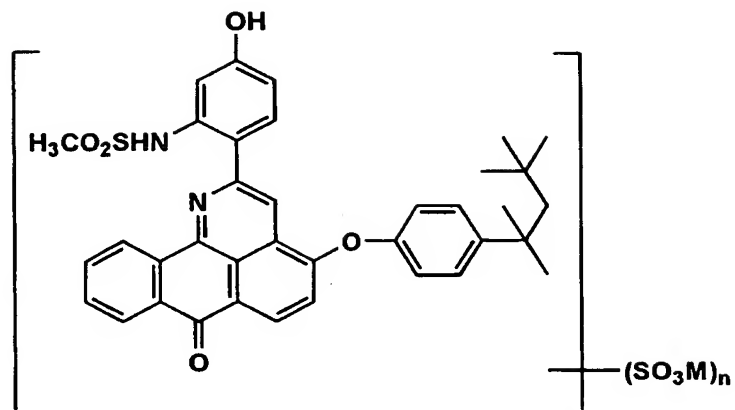
(E-8)



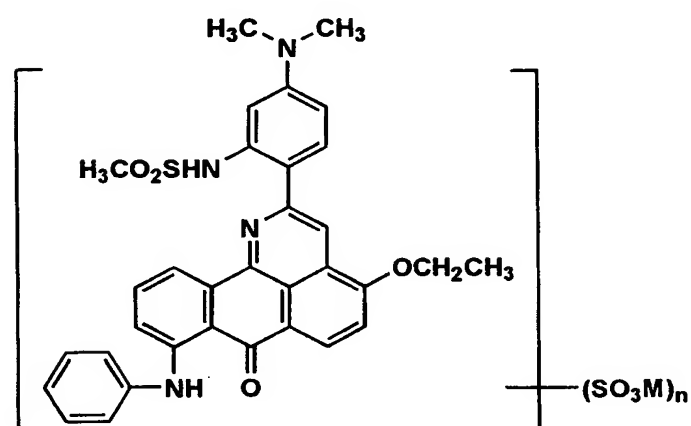
【0113】

【化 59】

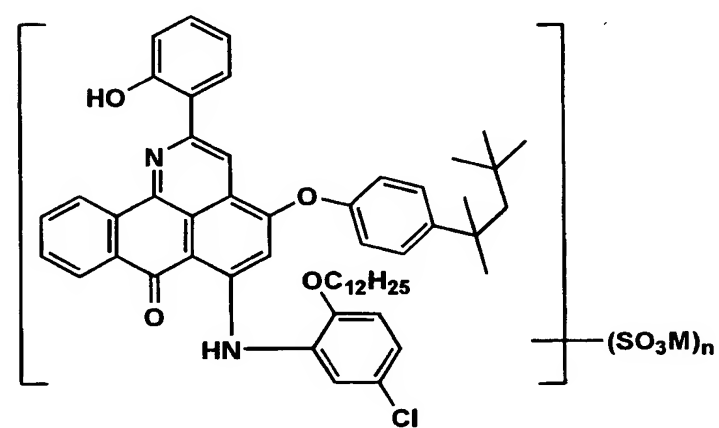
(E-9)



(E-10)

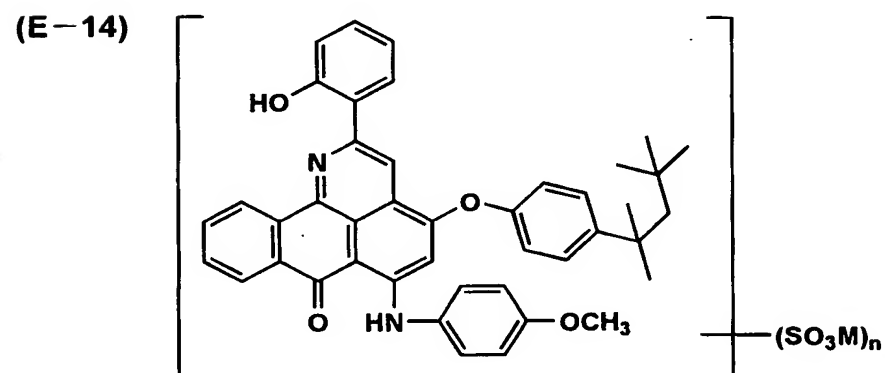
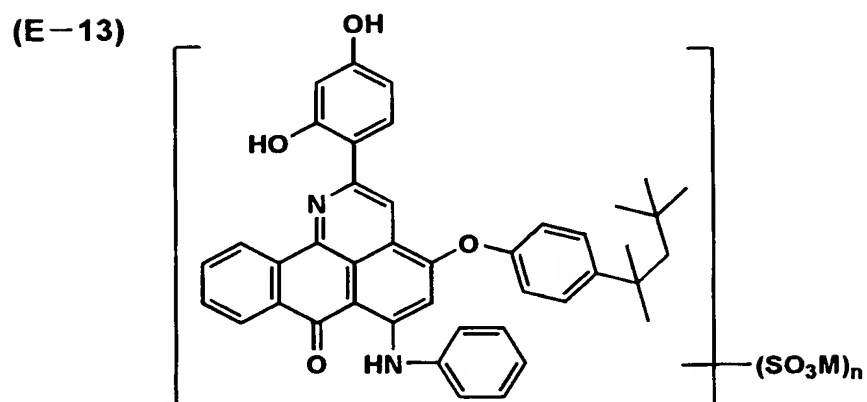
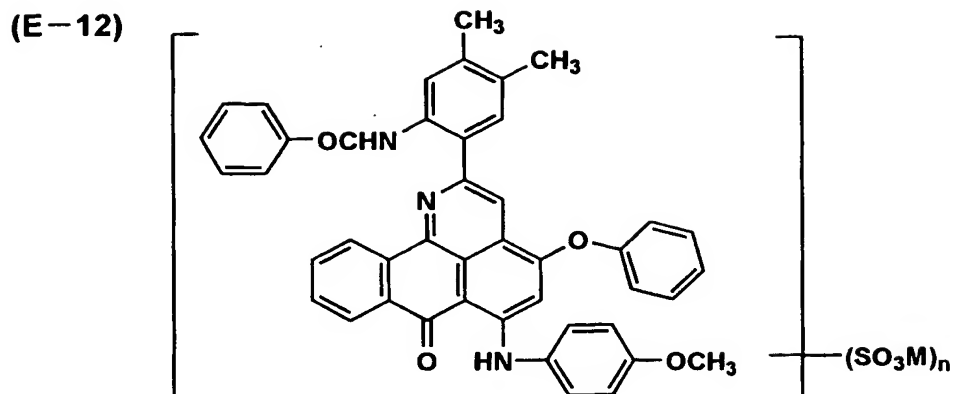


(E-11)



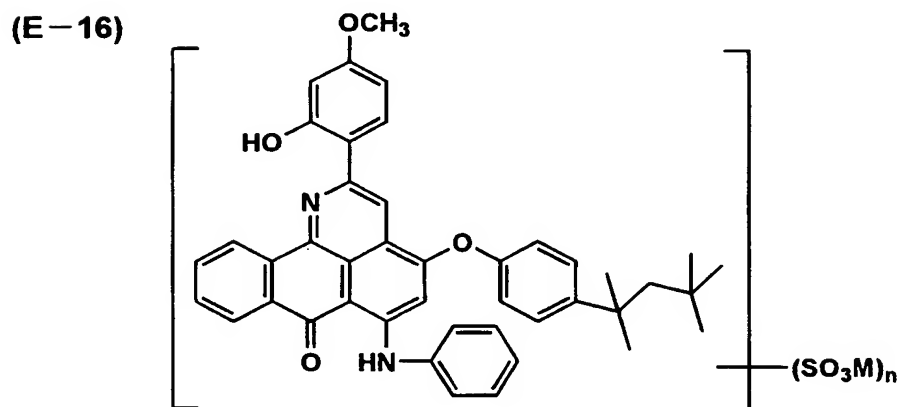
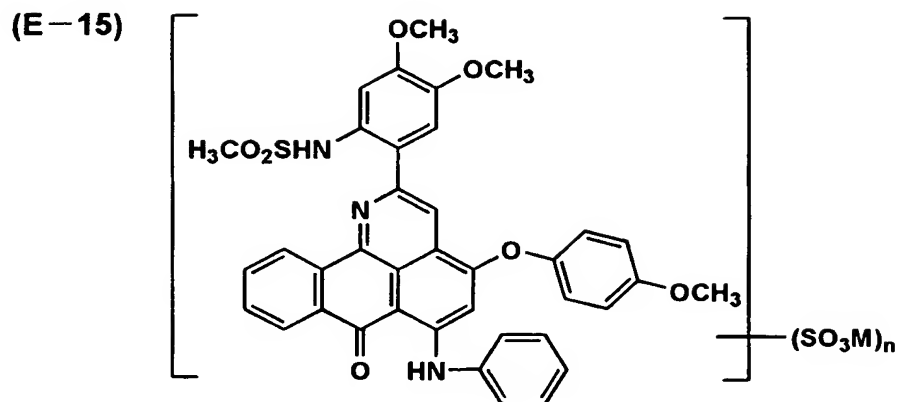
【0114】

【化 60】



【0115】

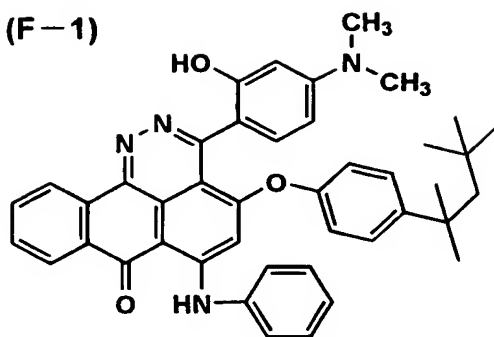
【化 6 1】



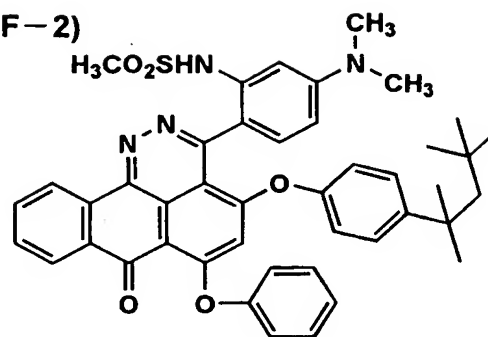
【0116】

【化 6 2】

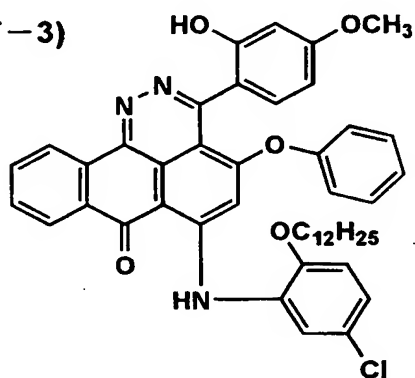
(F-1)



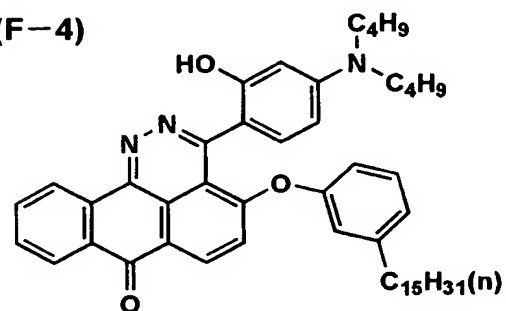
(F-2)



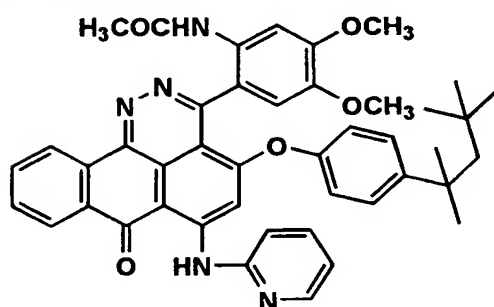
(F-3)



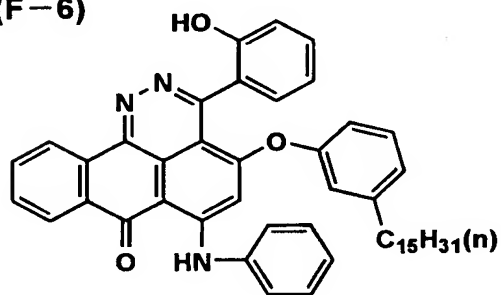
(F-4)



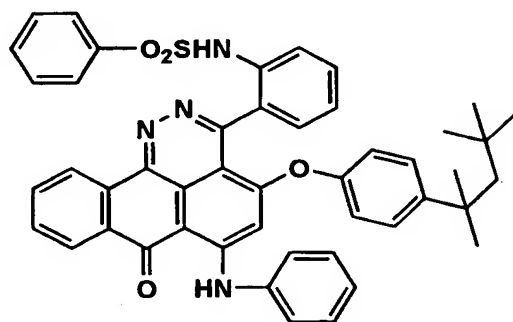
(F-5)



(F-6)



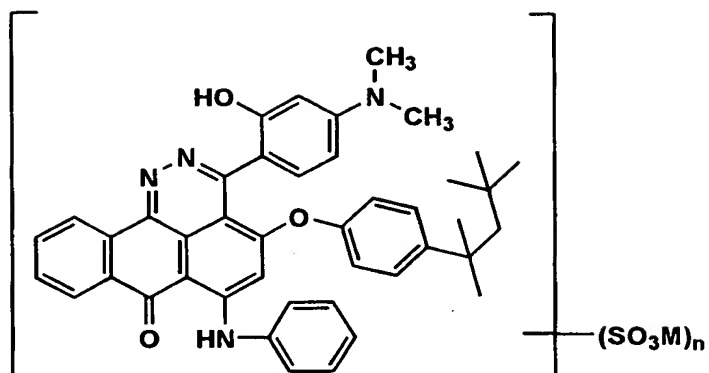
(F-7)



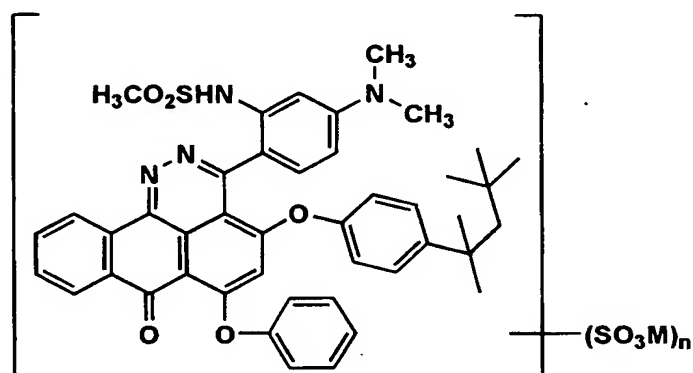
【0117】

【化 6 3】

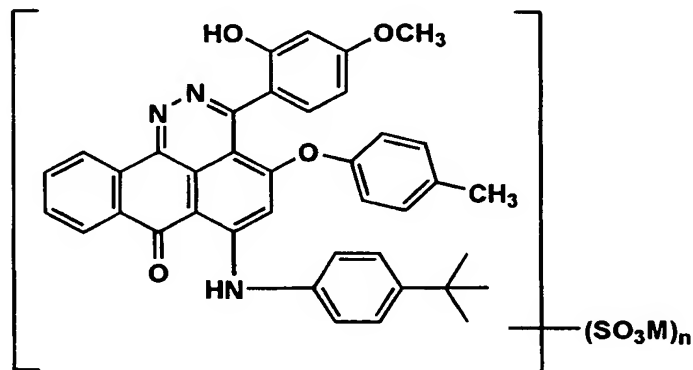
(F-8)



(F-9)



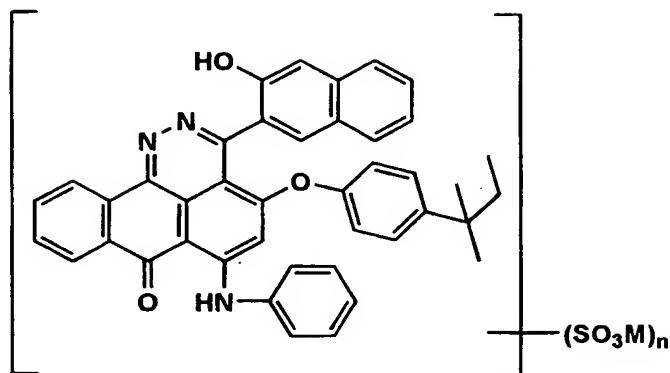
(F-10)



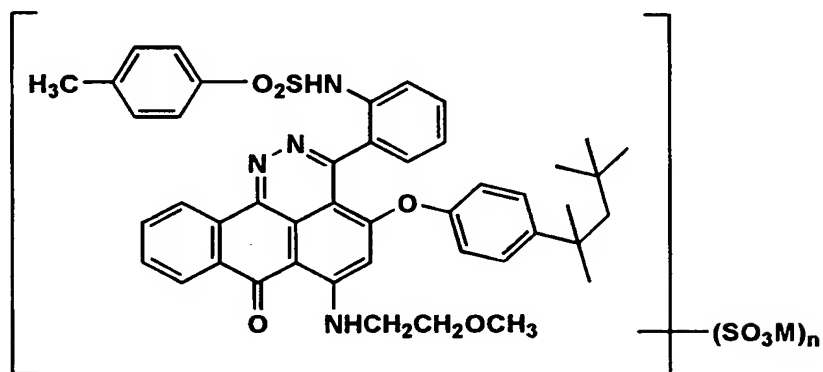
【0118】

【化 6 4】

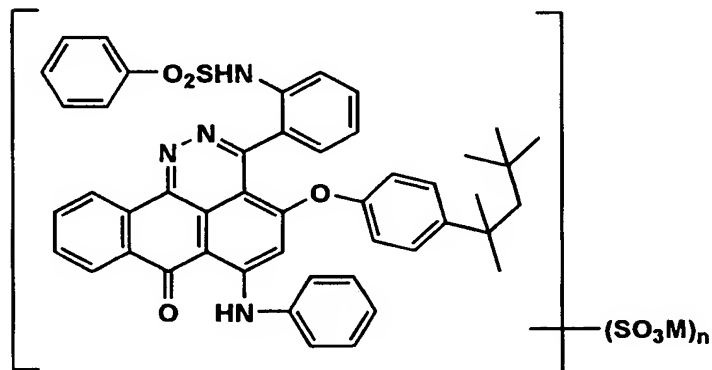
(F-11)



(F-12)



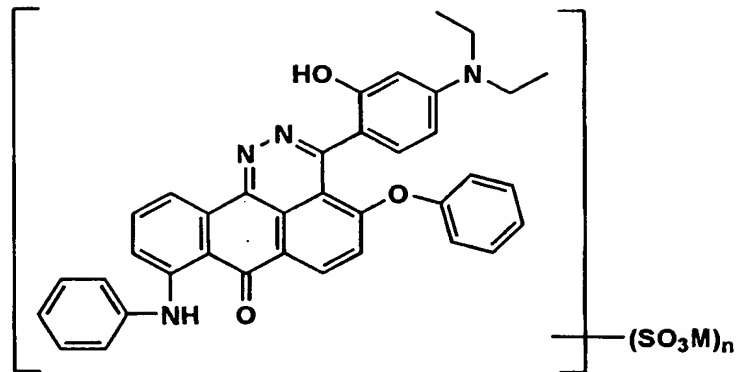
(F-13)



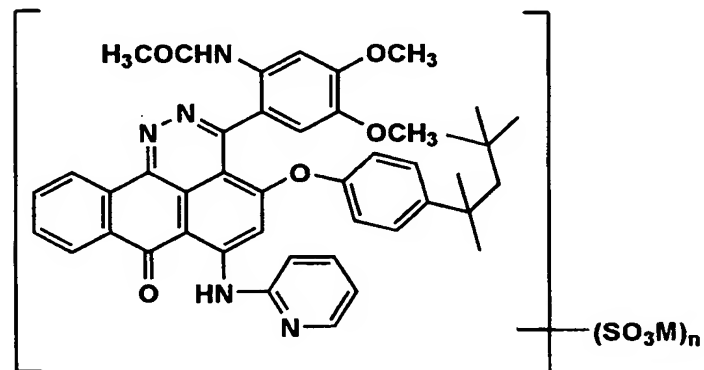
【0119】

【化 6 5】

(F-14)



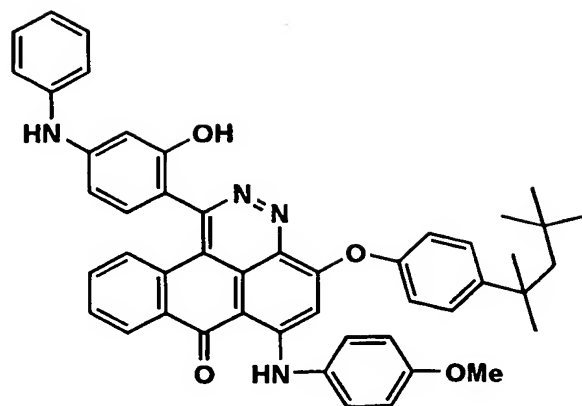
(F-15)



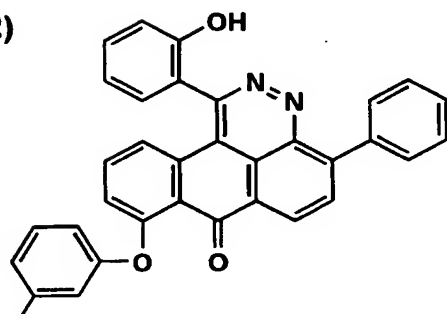
【0120】

【化 6 6】

(G-1)

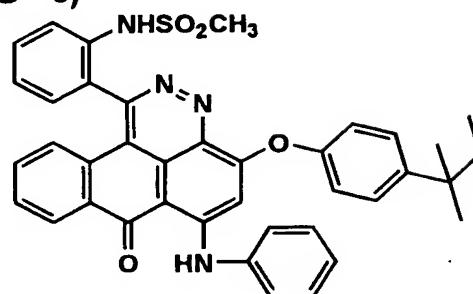


(G-2)

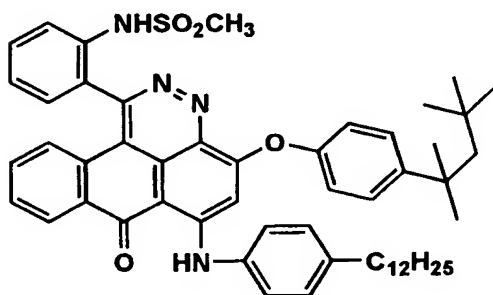


(n)C₁₅H₃₁

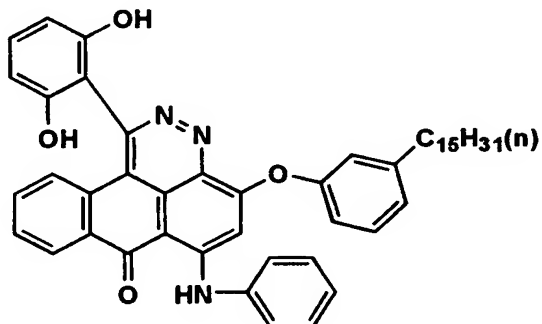
(G-3)



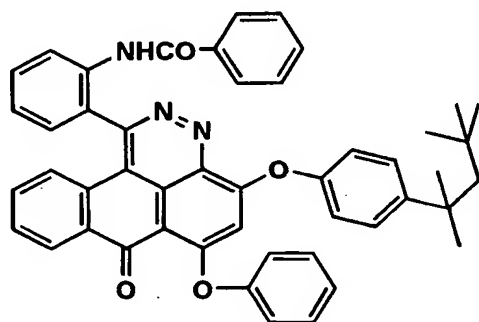
(G-4)



(G-5)



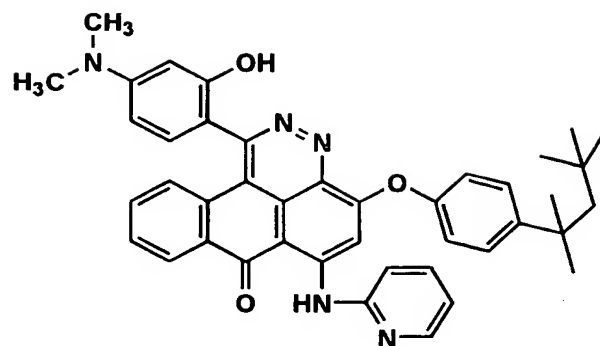
(G-6)



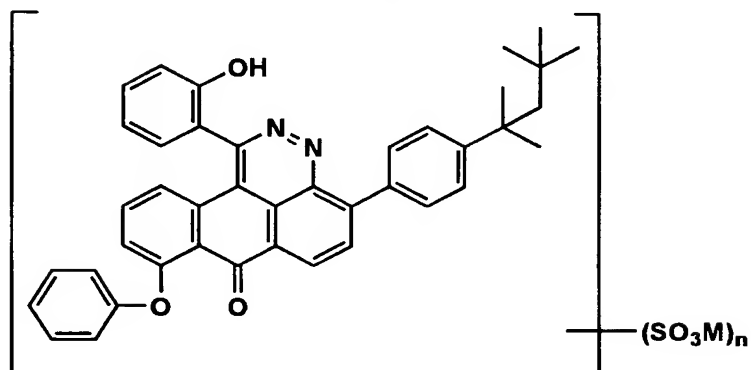
【0121】

【化 67】

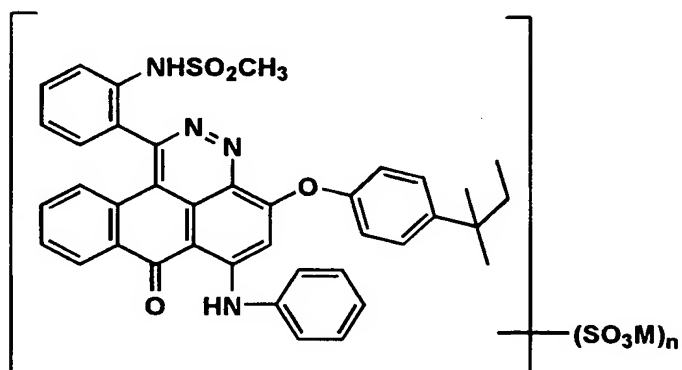
(G-7)



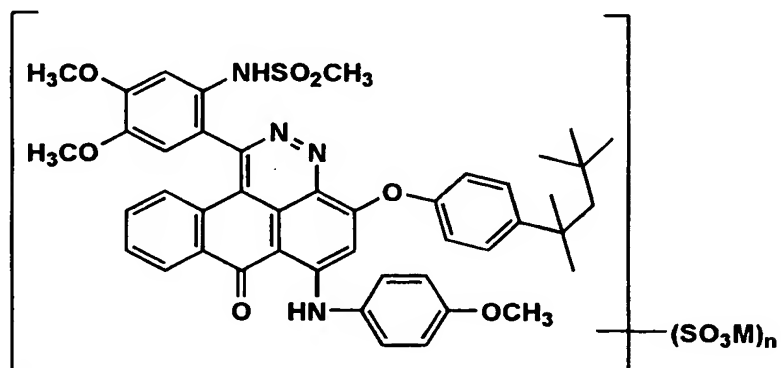
(G-8)



(G-9)

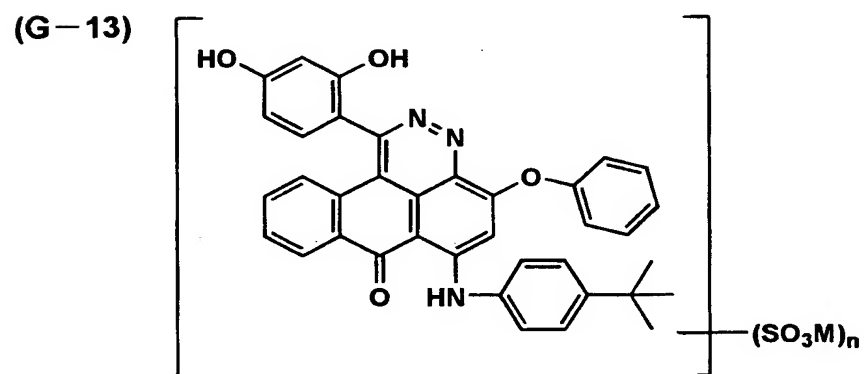
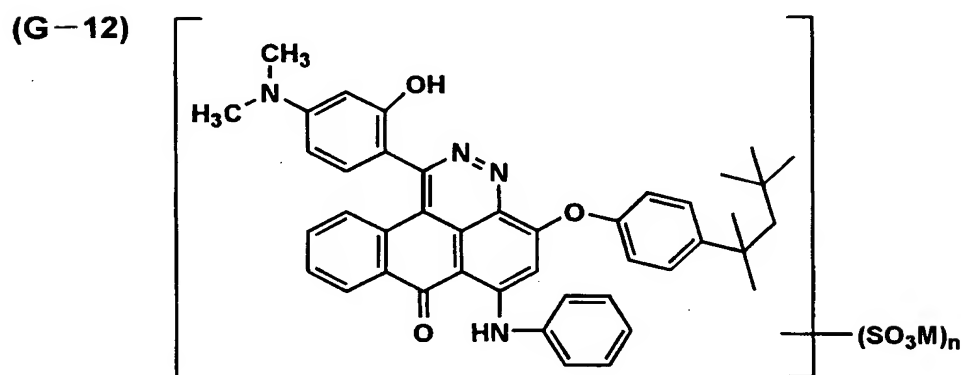
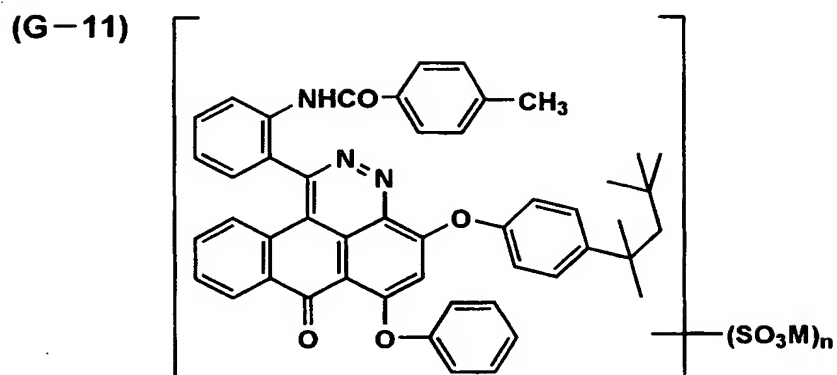


(G-10)



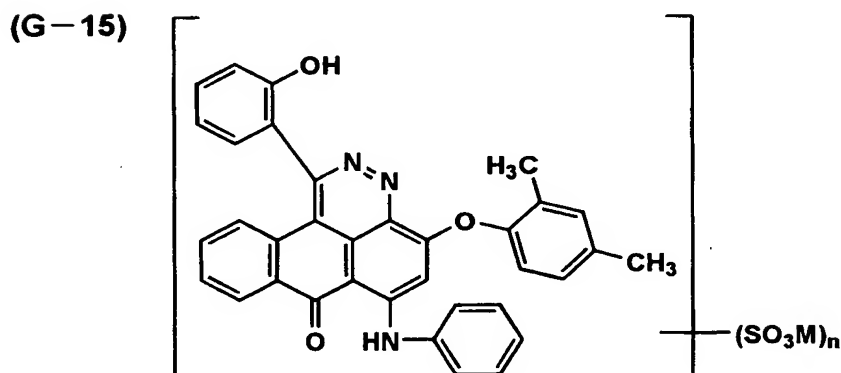
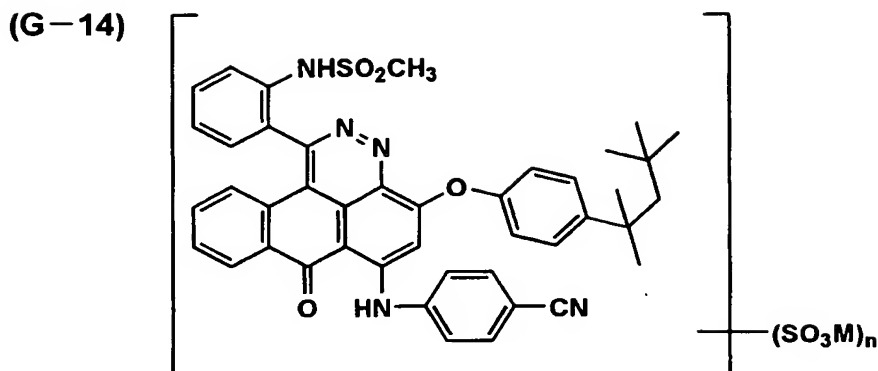
【0122】

【化 68】



【0123】

【化 69】



【0124】

本発明の色素を含有するインクジェット記録液は、本発明の色素を1種類のみ使用したものであっても、2種類以上の色素を併用したものであってもよく、また本発明外の色素と併用したものであってもよい。

【0125】

本発明の色素を含有するインクジェット記録液は水系溶媒、油系溶媒、固体（相変化）溶媒等の種々の溶媒系を用いることができ、特に水系溶媒を用いたとき本発明の効果を発揮する。

【0126】

水系溶媒は、水（例えばイオン交換水が好ましい）と水溶性有機溶媒を一般に使用する。

【0127】

水溶性有機溶媒の例としては、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリ

コールモノフェニルエーテル等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0128】

上記のような水系溶媒は、本発明の色素がその溶媒系に可溶であればそのまま溶解して用いることができる。この場合、本発明の色素の水系溶媒への溶解性が重要であり、本発明の化合物が、スルホン酸基もしくはカルボキシル基を少なくとも1つ以上有することが好ましく、スルホン酸基もしくはカルボキシル基を少なくとも2つ以上有することがさらに好ましい。

【0129】

一方、本発明の色素が、その溶媒系にそのままでは不溶の固体である場合、色素を種々の分散機(例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、ジェットミル、オングミル等)を用いて微粒子化するか、あるいは可溶である有機溶媒に色素を溶解した後に、高分子分散剤や界面活性剤とともにその溶媒系に分散させることができる。さらに、そのままでは不溶の液体または半熔融状物である場合、そのままかあるいは可溶である有機溶媒に溶解して、高分子分散剤や界面活性剤とともにその溶媒系に分散させることができる。

【0130】

本発明の色素が、その溶媒系に不溶である場合には、微粒子化させてその溶媒系に分散させることが好ましく、平均粒子径が150 nm以下の微粒子に分散されていることがさらに好ましい。

【0131】

前記平均粒子径とは、体積平均粒子径であり、透過型電子顕微鏡(TEM)写真の投影面積(少なくとも100粒子以上に対して求める)の平均値から得られた円換算平均粒径を、球形換算して求められる。体積平均粒子径とその標準偏差を求め、標準偏差を体積平均粒子径で割ることで変動係数を求めることが出来る。或いは、体積平均粒子径とその標準偏差は動的光散乱法を利用して求めることも出来る。例えば、大塚電子製レーザー粒径解析システムや、マルバーン社製ゼータサイザーを用いて求める事が出来る。

【0132】

また、本発明の色素が可溶である有機溶媒に色素を溶解した後に、油溶性ポリマーとともに微粒子分散物として水系溶媒に分散させることが、好ましい。

【0133】

このようなインクジェット記録液用に使用される水系溶媒の具体的調製法については、例えば特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号公報等に記載の方法を参照することができる。

【0134】

次に油溶性ポリマーについて説明する。

【0135】

前記油溶性ポリマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ビニルポリマーが好適に挙げられる。前記ビニルポリマーとしては、従来公知のものが挙げられ、水不溶性型、水分散(自己乳化)型、水溶性型の何れもものであってもよいが、着色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点で水分散型のものが好ましい。

【0136】

前記水分散型のビニルポリマーとしては、イオン解離型のもの、非イオン性分散性基含有型のもの、あるいはこれらの混合型のもののいずれであってもよい。

【0137】

前記イオン解離型のビニルポリマーとしては、三級アミノ基などのカチオン性の解離性基を含有するビニルポリマーや、カルボン酸、スルホン酸などのアニオン性の解離性基を含有するビニルポリマーが挙げられる。前記非イオン性分散性基含有型のビニルポリマーとしては、ポリエチレンオキシ鎖などの非イオン性分散性基を含有するビニルポリマーが挙げられる。これらの中でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性の解離性基を含有するイオン解離型のビニルポリマー、非イオン性分散性基含有型のビニルポリマー、混合型のビニルポリマーが好ましい。

【0138】

前記ビニルポリマーを形成するモノマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。即ち、アクリル酸エステル類、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、*tert*-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、シアノエチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、2-クロロシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアクリレート、グリシジルアクリレート、1-ブロモ-2-メトキシエチルアクリレート、1, 1-ジクロロ-2-エトキシエチルアクリレート、2, 2, 2-テトラフルオロエチルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート等が挙げられる。

【0139】

メタクリル酸エステル類、具体的には、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、2-(3-フェニルプロピルオキシ)エチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-*iso*-プロポキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルメタクリレートなどが挙げられる。

【0140】

ビニルエステル類、具体的には、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニ

ルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなどが挙げられる。

【0141】

アクリルアミド類、具体的には、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、tert-ブチルアクリルアミド、tert-オクチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、 β -シアノエチルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどが挙げられる。

メタクリルアミド類、具体的には、メタクリルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、プロピルメタクリルアミド、ブチルメタクリルアミド、tert-ブチルメタクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミド、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、メトキシエチルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、 β -シアノエチルメタクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)メタクリルアミドなどが挙げられる。

【0142】

オレフィン類、具体的には、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソプレン、クロロプレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等、スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなどが挙げられる。

【0143】

ビニルエーテル類、具体的には、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0144】

その他のモノマーとして、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデン、ジフェニルー2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニルー2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチルー2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチルー2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートなどが挙げられる。

【0145】

また、解離性基を有するモノマーとしては、アニオン性の解離性基を有するモノマー、カチオン性の解離性基を有するモノマーが挙げられる。
前記アニオン性の解離性基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー等が挙げられる。

【0146】

前記カルボン酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル（例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなど）、マレイン酸モノアルキルエステル（例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど）などが挙げられる。

【0147】

前記スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルキルスルホン酸（例えば、アクリロイルオキシメチルスルホン酸

、アクリロイルオキシエチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸など)、メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸(例えば、メタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸など)、アクリルアミドアルキルスルホン酸(例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など)、メタクリルアミドアルキルスルホン酸(例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など)などが挙げられる。

【0148】

前記リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、メタクリロイルオキシエチルホスホン酸などが挙げられる。

【0149】

これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキルスルホン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸がより好ましい。

【0150】

前記カチオン性の解離性基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルメタクリレート、ジアルキルアミノエチルアタクリレートなどの3級アミノ基を有するモノマーが挙げられる。

【0151】

また、非イオン性分散性基を含有するモノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとリン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマーなどが挙げられる。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰り返し数としては、8~50が好ましく、10~30がより好ましい。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素原子数としては、1~20が好ましく、1~12がより好ましい。これらのモノマーは、1種単独で使用されてビニルポリマーが形成されていてもよいし、2種以上が併用されてビニルポリマーが形成されていてもよく、前記ビニルポリマーの目的(Tg調節、溶解性改良、分散物安定性等)に応じて適宜選択することができる。

【0152】

本発明に使用される油系溶媒は、有機溶媒を使用する。

油系溶媒の溶媒の例としては、アルコール類(例えば、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、フルフリルアルコール、アニスアルコール等)、エステル類(エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、酢酸フェニルエチル、酢酸フェノキシエチル、フェニル酢酸エチル、プロピオン酸ベンジル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、ジエチルマロン酸ジエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ(2-メトキシエチル)、セバシン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジオクチル、ケイ皮酸-3-ヘキセニル等)、エーテル類(例えば、ブチルフェニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ヘキシルエーテル等)、ケトン類(例えば、ベンジル

メチルケトン、ベンジルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン等)、炭化水素類(例えば、石油エーテル、石油ベンジル、テトラリン、デカリン、ターシャリーアミルベンゼン、ジメチルナフタリン等)、アミド類(例えば、N, N-ジエチルドデカンアミド等)が挙げられる。

【0153】

上記のような油系溶媒は、本発明の色素をそのまま溶解させて用いることができ、また樹脂状分散剤や結合剤を併用して分散または溶解させて用いることもできる。

【0154】

このようなインクジェット記録液に使用される油系溶媒の具体的調製法については、特開平3-231975号、特表平5-508883号に記載の方法を参照することができる。

【0155】

本発明に使用される固体(相変化)溶媒は、溶媒として室温で固体であり、かつインクジェット記録液の加熱噴射時には熔融した液体状である相変化溶媒を使用する。

【0156】

このような相変化溶媒としては、天然ワックス(例えば、密ロウ、カルナウバワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油、鯨ロウ、カンデリラワックス、ラノリン、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等)、ポリエチレンワックス誘導体、塩素化炭化水素、有機酸(例えば、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、チグリン酸、2-アセトナフトンベヘン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ジヒドロキシステアリン酸等)、有機酸エステル(例えば、上記した有機酸のグリセリン、ジエチレングリコール、エチレングリコール等のアルコールとのエステル等)、アルコール(例えば、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、ドデセノール、ミリシラルアルコール、テトラセノール、ヘキサデセノール、エイコセノール、ドコセノール、ピネングリコール、ヒノキオール、ブチンジオール、ノナンジオール、イソフタルアルコール、メシセリン、テレアフタルアルコール、ヘキサンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ヘキサデカンジオール、ドコサンジオール、テトラコサンジオール、テレビネオール、フェニルグリセリン、エイコサンジオール、オクタンジオール、フェニルプロピレングリコール、ビスフェノールA、パラアルファクミルフェノール等)、ケトン(例えば、ベンゾイルアセトン、ジアセトベンゼン、ベンゾフェノン、トリコサノン、ヘプタコサノン、ヘプタトリアコンタノン、ヘントリアコンタノン、ヘプタトリアコンタノン、ステアロン、ラウロン、ジアニソール等)、アミド(例えば、オレイン酸アミド、ラウリル酸アミド、ステアリン酸アミド、リシノール酸アミド、パルミチン酸アミド、テトラヒドロフラン酸アミド、エルカ酸アミド、ミリスチン酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N, N'-エチレンビスラウリン酸アミド、N, N'-エチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-エチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-メチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-エチレンビスベヘン酸アミド、N, N'-キシリレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ブチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N, N'-ジステアリルセバシン酸アミド、N, N'-ジステアリルテレフタル酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミド、フェナセチン、トルアミド、アセトアミド、オレイン酸2量体/エチレンジアミン/ステアリン酸(1:2:2のモル比)のような2量体酸とジアミンと脂肪酸の反応生成物テトラアミド等)、スルホンアミド(例えば、パラトルエンスルホンアミド、エチルベンゼンスルホンアミド、ブチルベンゼンスルホンアミド等)、シリコーン類(例えば、シリコーンSH6018(東レシリコーン)、シリコーンKR215、216、220(信越シリコーン)等)、グマロン類(例えば、エスクロンG-90(新日鐵化学)等)、コレステロール脂肪酸エステル(例えば、ステアリン酸コレステ

ロール、パルミチン酸コレステロール、ミリスチン酸コレステロール、ベヘン酸コレステロール、ラウリン酸コレステロール、メリシン酸コレステロール等)、糖類脂肪酸エステル(ステアリン酸サッカロース、パルミチン酸サッカロース、ベヘン酸サッカロース、ラウリン酸サッカロース、メリシン酸サッカロース、ステアリン酸ラクトース、パルミチン酸ラクトース、ミリスチン酸ラクトース、ベヘン酸ラクトース、ラウリン酸ラクトース、メリシン酸ラクトース等)が挙げられる。

固体(相変化)溶媒の固体-液体相変化における相変化温度は、60℃~200℃であることが好ましく、80~150℃であることがより好ましい。

【0157】

上記のような固体(相変化)溶媒は、加熱した熔融状態の溶媒に本発明の色素をそのまま溶解させて用いることができ、また樹脂状分散剤や結合剤を併用して分散または溶解させて用いることもできる。

【0158】

このような相変化溶媒の具体的調製法については、特開平5-186723号、同7-70490号に記載の方法を参照することができる。

【0159】

上記したような水系、油系、固体(相変化)溶媒を使用し本発明の色素を溶解或いは分散した本発明のインクジェット記録液は、その飛翔時の粘度として40cps以下が好ましく、30cps以下であることがより好ましい。

【0160】

また、上記本発明のインクジェット記録液は、その飛翔時の表面張力として $2 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$ ~ 10^{-3} N/cm が好ましく、 $3 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$ ~ $8 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$ であることがより好ましい。

【0161】

本発明の色素は、インクジェット記録液の0.1~25質量%の範囲で使用されることが好ましく、0.5~10質量%の範囲であることがより好ましい。

【0162】

本発明に使用される樹脂型分散剤としては、分子量1,000~1,000,000の高分子化合物が好ましく、これらは使用される場合にはインクジェット記録液中に0.1~50質量%含有されることが好ましい。

【0163】

本発明のインクジェット記録液には、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を添加することもできる。

【0164】

本発明のインクジェット記録液は、その使用する記録方式に関して特に制約はないが、特にオンデマンド方式のインクジェットプリンタ用のインクジェット記録液として好ましく使用することができる。オンデマンド型方式としては、電気-機械変換方式(例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアード型、シェアードウォール型等)、電気-熱変換方式(例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット(R)型等)、静電吸引方式(例えば、電界制御型、スリットジェット型等)、放電方式(例えば、スパークジェット型等)などを具体的な例として挙げる事ができる。

【実施例】

【0165】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0166】

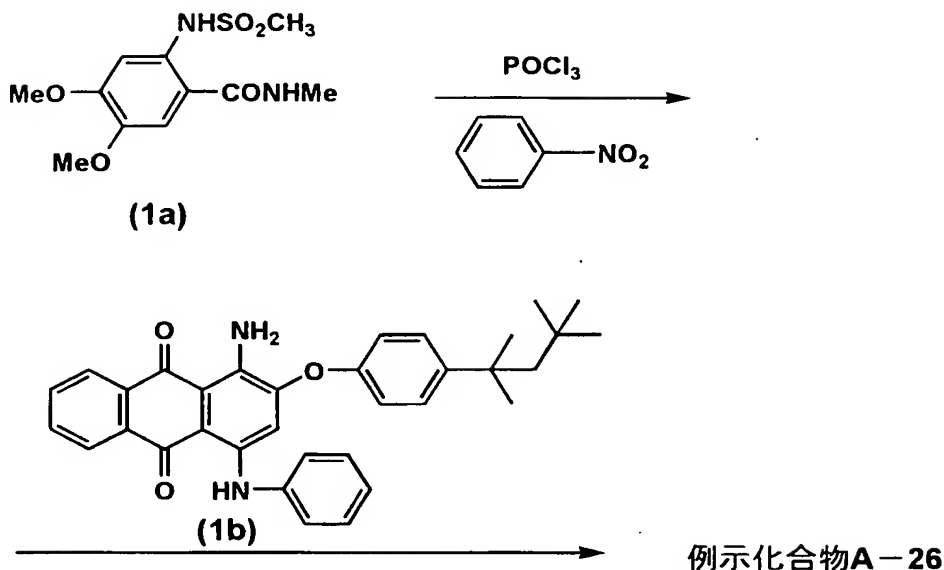
実施例1

(例示化合物の合成)

(i) 例示化合物 A-26 の合成

【0167】

【化70】



【0168】

ニトロベンゼン 75 ml に、9.5 g (21.2 mmol) の (1a) を加え、90℃ に加熱して溶解させる。これに、3.6 g (23.6 mmol) のオキシ塩化リンをゆっくり加え、そのまま 2 時間攪拌する。その後、10 g (19.3 mmol) の (1b) を加え、180℃ に昇温してさらに 2 時間攪拌する。反応終了後、ニトロベンゼンを減圧留去し、得られた油状物をカラムクロマトグラフィーにかけることにより、赤色結晶が 3.4 g (収率 23.3%) 得られる。

【0169】

構造は H-NMR, MASS スペクトルにより決定した。

¹H-NMR (CDCl₃), δ 値 TMS 基準: 0.67 (9H, s); 1.29 (6H, s); 1.72 (2H, s); 2.87 (3H, s); 3.96 (3H, s); 4.03 (3H, s); 6.92 (1H, s); 7.17~7.41 (10H, m); 7.82~7.88 (2H, m); 8.37 (1H, s); 8.59 (1H, d); 8.98 (1H, d)

(ii) 例示化合物 A-51 の合成

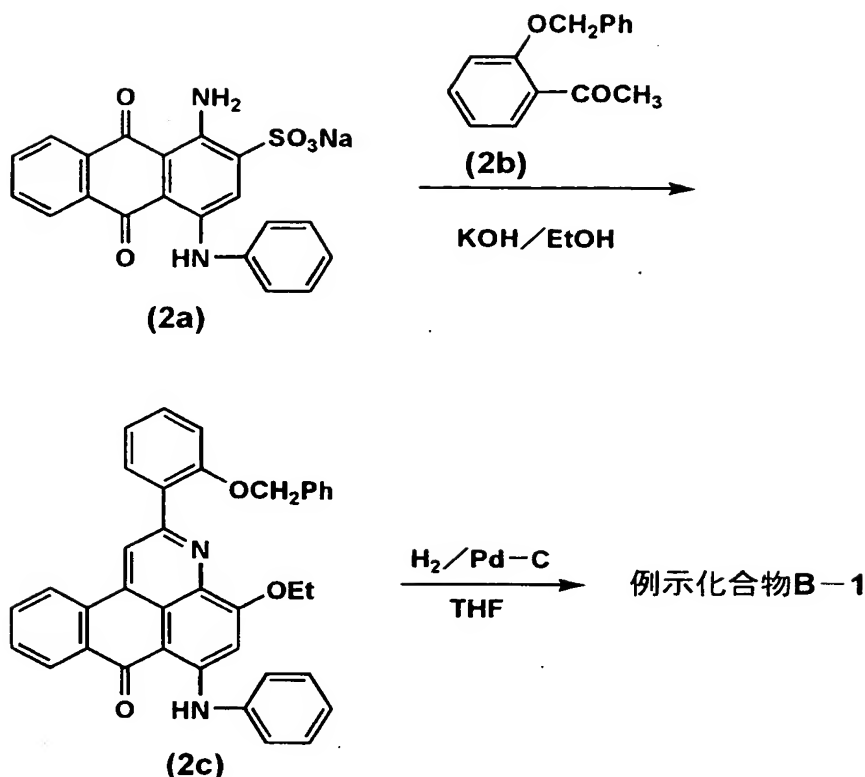
氷冷下、濃硫酸 4.5 g と発煙硫酸 4.5 g を混合し、これに上記合成した例示化合物 A-26、1.5 g を加え、2.5 時間反応させる。反応終了後、25 g の氷水にゆっくりとあけ、これに食塩 1.5 g を加えて 30 分攪拌する。析出してきた沈殿を濾取し、濾取した粉末を水 30 ml に溶解させる。再び濾過して、不溶物を除去した後、濾液に食塩 2.4 g を入れて 1 時間攪拌し、得られる沈殿を濾取することにより例示化合物 A-51 のナトリウム塩が 1.3 g 得られる。H-NMR より、得られたナトリウム塩は、スルホン酸基数の異なる化合物の混合物であった。

【0170】

(iii) 例示化合物 B-1 の合成

【0171】

【化 7 1】



【0172】

水酸化カリウムを30mlのエタノールに溶解させ、これに10g (24.0mmol) の(2a)を加える。さらに5.7g (25.2mmol) の(2b)を加え、2時間還流させる。反応終了後、放冷し、析出した沈殿を濾取する。

【0173】

これをTHF 300mlに溶解させ、濾過することにより不溶物を取り除き、THFを減圧留去した後、トルエンで懸濁洗浄することにより中間体2cが4.3g (収率32.7%) 得られる。

【0174】

上記中間体2cを4.3g、THF 300mlに溶解し、パラジウム炭素を加えて常圧水素添加を行った。規定量の水素を吸収し、TLCにて反応液中の2cが消失したのを確認した後、触媒を濾別し、溶媒を減圧下で留去した。得られた残渣をトルエンで懸濁洗浄することにより、赤色結晶が3.2g (収率89.8%) 得られる。構造は¹H-NMR, MASSスペクトルにより決定した。

【0175】

(iv) 例示化合物B-21の合成

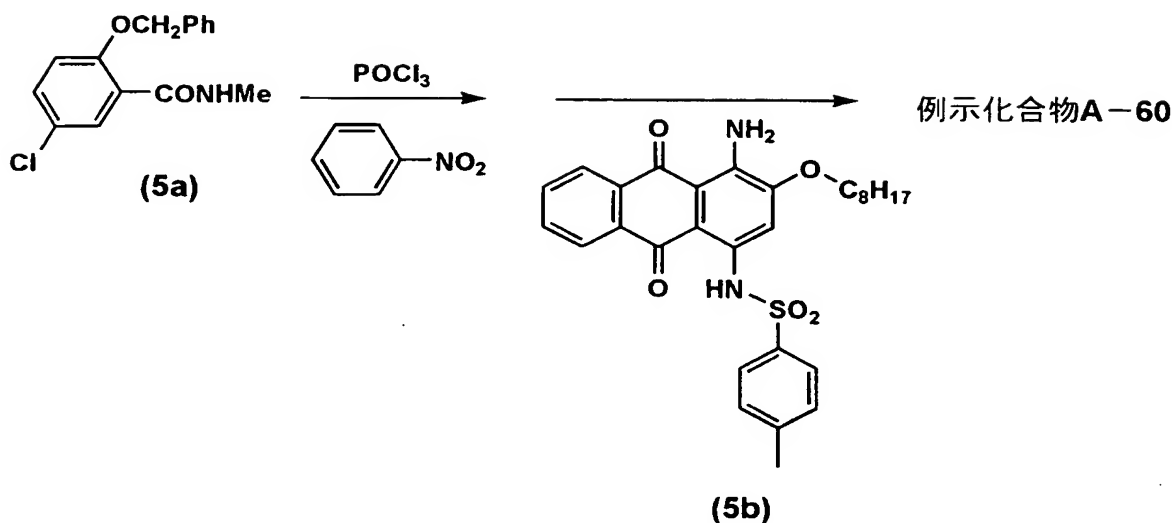
氷冷下、濃硫酸4.5gと発煙硫酸4.5gを混合し、これに上記合成した例示化合物B-1、1.5gを加え、2.5時間反応させる。反応終了後、25gの氷水にゆっくりとあけ、これに食塩1.5gを加えて30分攪拌する。析出してきた沈殿を濾取し、濾取した粉末を水30mlに溶解させる。再び濾過して、不溶物を除去した後、濾液に食塩2.4gを入れて1時間攪拌し、得られる沈殿を濾取することにより例示化合物B-21のナトリウム塩が1.1g得られる。¹H-NMRより、得られたナトリウム塩は、スルホン酸基数の異なる化合物の混合物であった。

【0176】

(v) 例示化合物A-60の合成

【0177】

【化72】



【0178】

ニトロベンゼン 16 ml に、1.3 g (4.71 mmol) の (5a) を加え、90℃ に加熱して溶解させる。これに、0.96 g (6.29 mmol) のオキシ塩化リンをゆっくり加え、そのまま 2 時間攪拌する。その後、2.0 g (3.9 mmol) の (5b) を加え、130℃ に昇温して 1 時間攪拌する。その後 70℃ まで放冷し、0.48 g (3.14 mmol) のオキシ塩化リンをゆっくり加え、再び 130℃ に昇温して 1 時間攪拌する。反応終了後、反応液に n-ヘキサン 50 ml を加え、デカントして 4 g の黄橙色の残渣を得た。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにかけることにより、黄色結晶が 0.69 g (収率 27.3%) 得られる。NMR、mass スペクトルにより目的物であることを確認した。

【0179】

(vi) 例示化合物 A-80 の合成

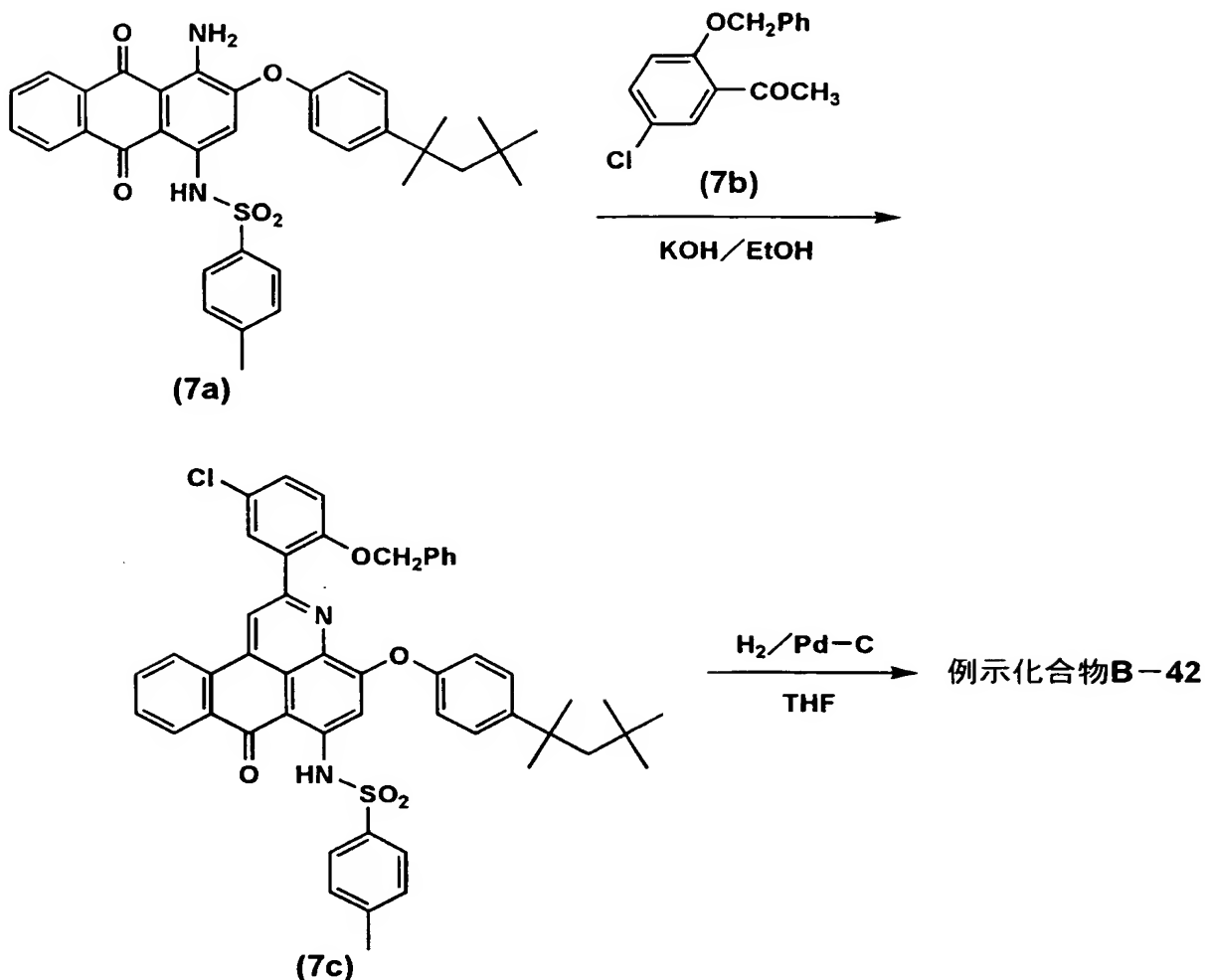
氷冷下、濃硫酸 5.2 g と発煙硫酸 5.2 g を混合し、これに例示化合物 A-64、1.5 g 加え、3 時間反応させる。反応終了後、25 g の氷水にゆっくりとあけ、これに食塩 1.5 g を加えて 30 分攪拌する。析出してきた沈殿を濾取し、濾取した粉末を水 30 ml に溶解させる。再び濾過して、不溶物を除去した後、濾液に食塩 2.5 g を入れて 1 時間攪拌し、得られる沈殿を濾取することにより例示化合物 A-64 のスルホン化物のナトリウム塩である目的物が 1.27 g 得られる。H-NMR より、得られたナトリウム塩は、スルホン酸基数の異なる化合物の混合物であった。

【0180】

(vii) 例示化合物 B-42 の合成

【0181】

【化 73】



【0182】

2 g の水酸化カリウムを 35 ml のエタノールに溶解させ、これに 8 g (13.4 mmol) の (7a) を加える。更に 3.8 g (14.74 mmol) の (7b) を加え、2 時間還流させる。反応終了後、放冷し、析出した沈殿を濾取する。これを THF 250 ml に溶解させ、濾過することにより不溶物を取り除き、THF を減圧留去した後、トルエンで懸濁洗浄することにより中間体 (7c) が 5.7 g (収率 52.3%) 得られる。

【0183】

上記中間体 (7c) を 5.7 g、THF 220 ml に溶解し、パラジウム炭素を加えて常圧水素添加を行った。既定量の水素を吸収し、TLC (薄層クロマトグラフィー) にて反応液中の (7c) が消失したのを確認した後、触媒を濾別し、溶媒を減圧下で留去した。得られた残渣をトルエンで懸濁洗浄することにより、黄橙色結晶が 4.7 g (収率 92.3%) 得られる。

NMR、mass スペクトルにより目的物であることを確認した。

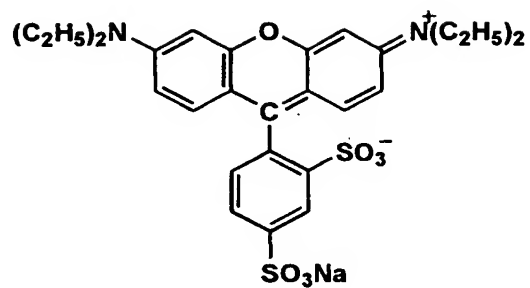
【0184】

尚、以下の実施例 2～4 で比較用インクを調製するのに用いた比較用化合物について以下に示す。

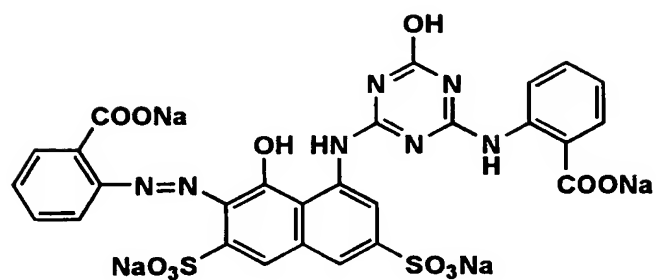
【0185】

【化 7 4】

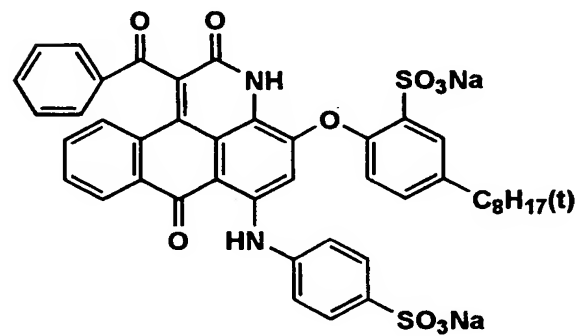
比較化合物1



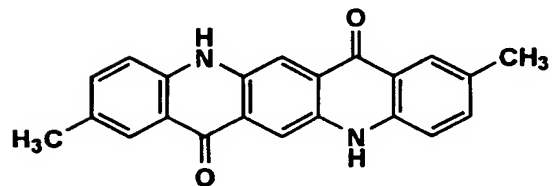
比較化合物2



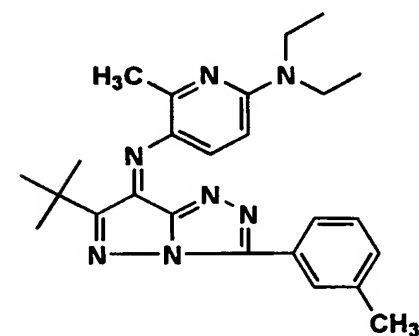
比較化合物3



比較化合物4



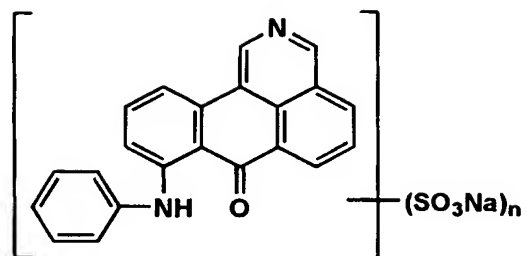
比較化合物5



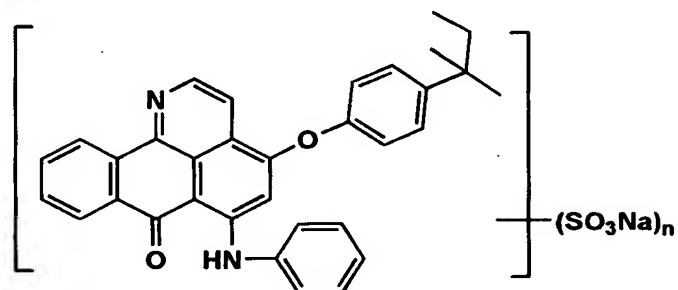
【0186】

【化 75】

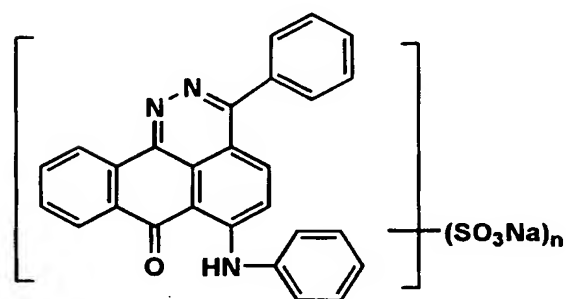
比較化合物6



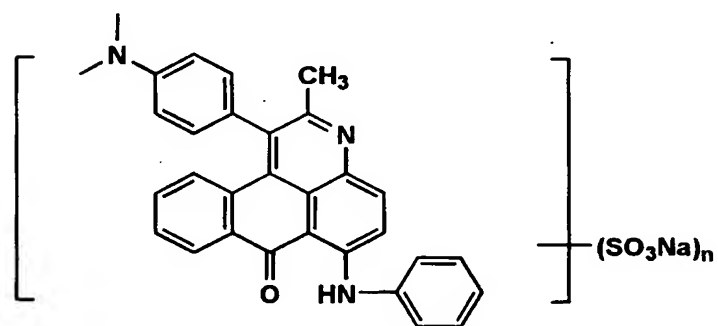
比較化合物7



比較化合物8



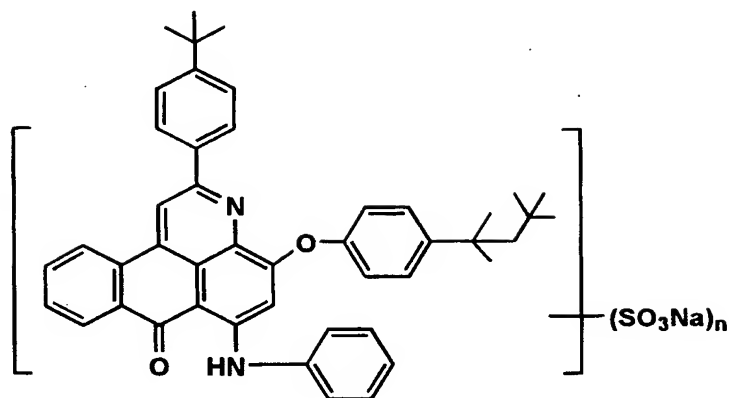
比較化合物9



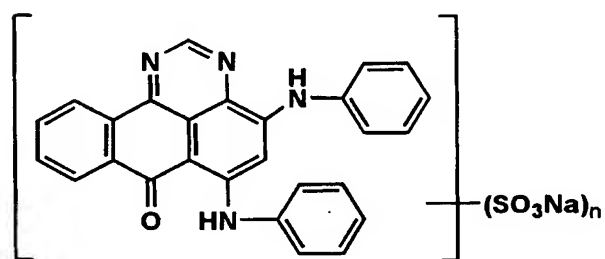
【0187】

【化 76】

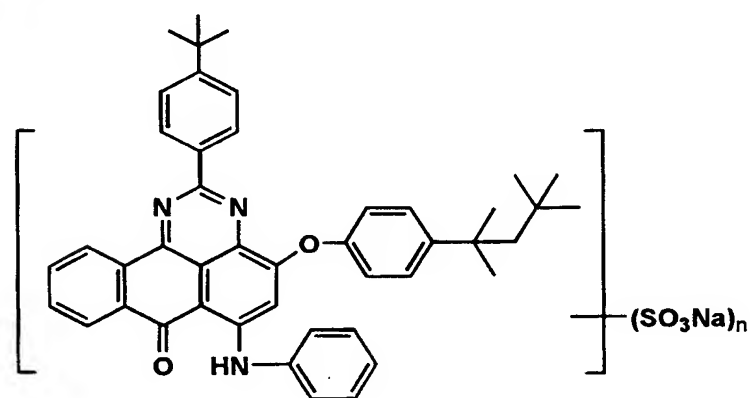
比較化合物10



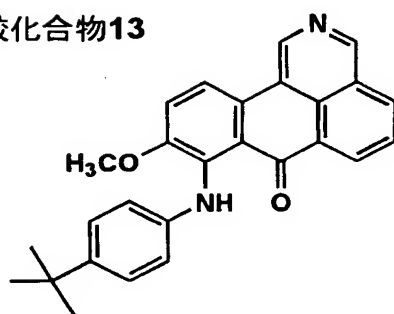
比較化合物11



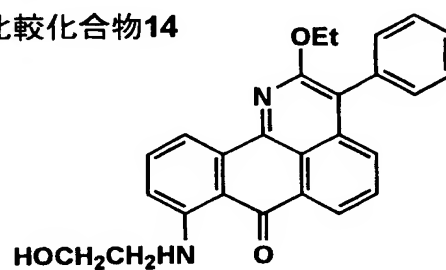
比較化合物12



比較化合物13



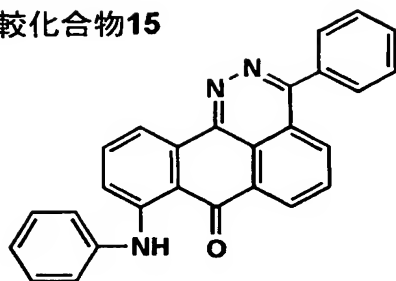
比較化合物14



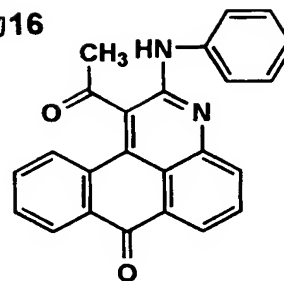
【0188】

【化 77】

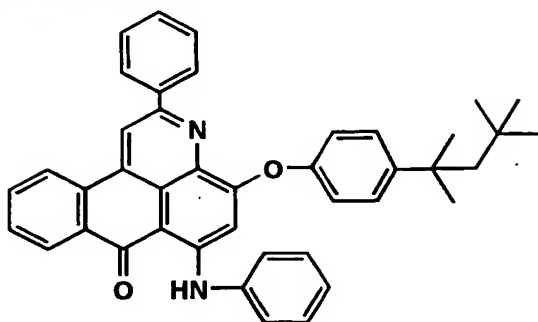
比較化合物15



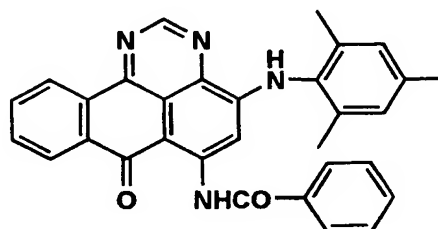
比較化合物16



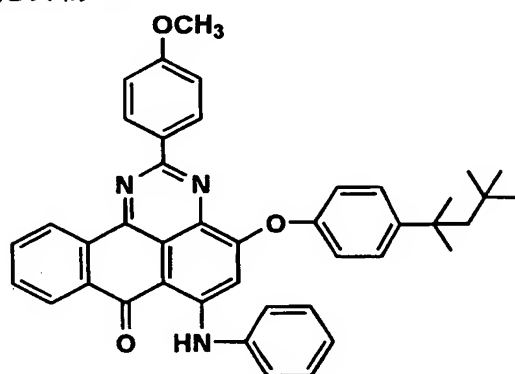
比較化合物17



比較化合物18



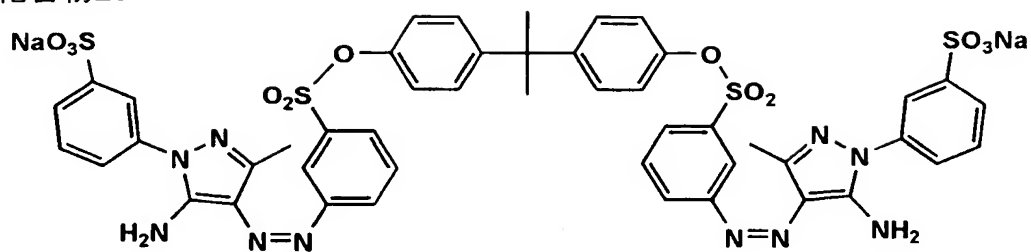
比較化合物19



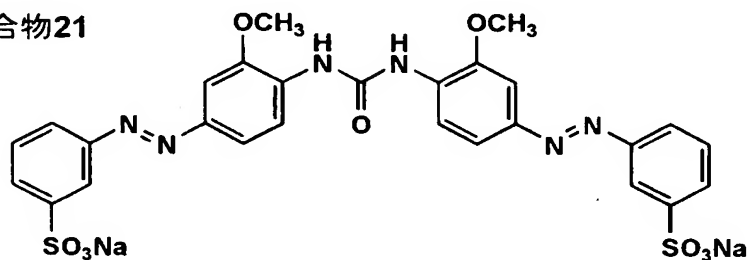
【0189】

【化 78】

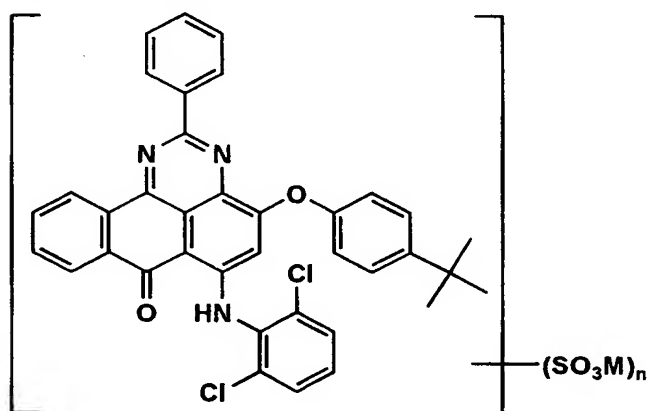
比較化合物20



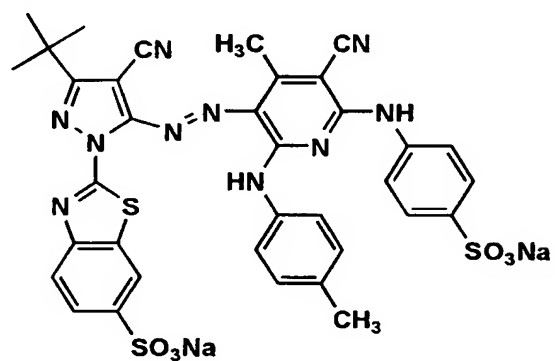
比較化合物21



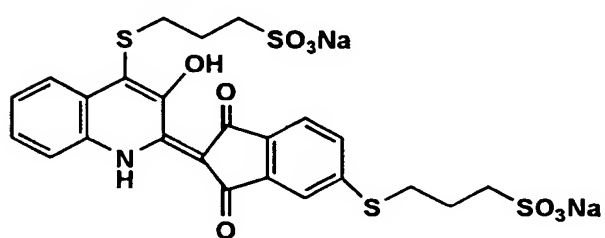
比較化合物22



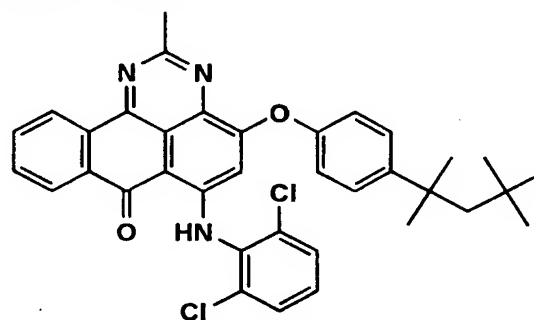
比較化合物23



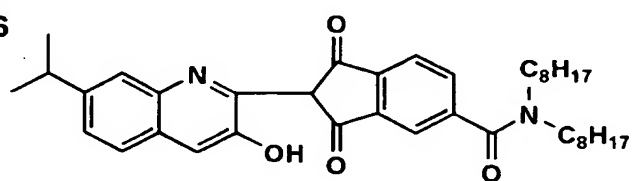
比較化合物24



比較化合物25



比較化合物26

【0190】
実施例 2

(水系インクの作製)

表 1 に記載の色素を色素の含有量が仕上がりインクとして、2 質量%になる量を秤量し、エチレングリコール 15 %、グリセリン 15 %、サーフィノール 465 (日信化学工業社製) 0.3 %、残りが純水になるように溶解、調製し、更に 2 μ m のメンブランフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去してインクジェット用インク 1~22 を得た。

【0191】

(サンプル作製および評価)

更に、各インクを市販のエプソン社製インクジェットプリンター (PM-800) を用いてコニカフォトジェットペーパー Photolike QP 光沢紙 (コニカ株式会社製) にプリントし、得られた画像の耐光性の評価を行った結果を表 1 に併せて示す。

【0192】

耐光性：スガ試験機株式会社製キセノンウェザーメーターを用いてキセノン光 (70000 ルックス) を 48 時間爆射した後のサンプルの未爆射サンプルからの可視領域極大吸収波長における反射スペクトル濃度の低下率、

耐光性 (%) = (曝射試料極大吸収波長濃度 / 未曝射試料極大吸収波長濃度) \times 100
を算出した。

【0193】

【表 1】

インク No.	色素	耐光性	備 考
1	比較化合物 1	10	比 較
2	比較化合物 2	41	比 較
3	比較化合物 3	55	比 較
4	比較化合物 6	66	比 較
5	比較化合物 7	68	比 較
6	比較化合物 8	64	比 較
7	比較化合物 9	66	比 較
8	比較化合物 10	75	比 較
9	比較化合物 11	67	比 較
10	比較化合物 12	77	比 較
11	例示 A-29	91	本発明
12	例示 A-30	92	本発明
13	例示 A-34	86	本発明
14	例示 A-51	91	本発明
15	例示 B-21	88	本発明
16	例示 B-28	88	本発明
17	例示 B-38	85	本発明
18	例示 C-10	82	本発明
19	例示 D-10	81	本発明
20	例示 E-10	83	本発明
21	例示 F-8	83	本発明
22	例示 G-11	80	本発明

【0194】

以上の結果から明らかなように、本発明が比較に比して耐光性が優れていることが分か

る。

【0195】

実施例 3

(微粒子分散物の作製)

表2記載の色素10g、メチルエチルケトン20g、グリセリン5g、スチレン／アクリル酸／2-ヒドロキシエチルメタクリレート＝80／5／15の中和済み樹脂を6g、イオン交換水40gの混合液に平均粒子径が0.5mmのジルコニアビーズ250gを加え、メディア分散機（システムゼータ；（株）アシザワ製）を用いて4時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを濾別して顔料分散液を得た。この分散液に水40mlを加えて希釈した後、減圧留去によりメチルエチルケトンを除去し顔料の着色微粒子を得た。

【0196】

(水系インクの作製)

色素の含有量がインクの仕上がり量に対して3質量%になる量を秤量し、エチレングリコール15質量%、グリセリン15質量%、トリエチレングリコールモノブチルエーテル3質量%、サーフィノール465を0.3質量%、残りが純水になるように調整・混合し、更に2 μ mのメンブランフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去して表2に示すようにインクジェット用インク23～33を得た。

【0197】

(サンプル作製および評価)

それぞれのインクを実施例1と同様にして、プリントサンプルの耐光性をみたほか、それぞれのインクを60℃で7日間保存した際の粒子径変化率、保存後のインクの濾過性を評価した。尚、この粒子径は平均粒子径であり、マルバーン社製ゼータサイザー1000HSで測定した。

【0198】

結果を表2に示す。

【0199】

粒子径変化率：インクを60℃で7日間保管し、粒子径変化率が5%未満のものを◎、5%ないし10%未満のものを○（許容レベル）、10%以上のものを×（不可レベル）とした。

【0200】

濾過性：インクを60℃7日間保管した後に、インクを5ml採取し0.8 μ mのセルロースアセテートメンブランフィルターで濾過を行い、全量濾過できたものを◎、半量以上濾過できたものを○（許容レベル）、半量以上濾過ができなかったものを×（不可レベル）とした。

【0201】

【表 2】

インク No.	色素	耐光性	粒子径変化率	濾過性	備 考
23	比較色素 4	59	○	○	比 較
24	比較色素 5	61	×	○	比 較
25	比較色素 17	71	○	◎	比 較
26	比較色素 18	67	○	◎	比 較
27	例示 A-26	83	○	◎	本発明
28	例示 B-1	81	○	◎	本発明
29	例示 C-2	78	○	◎	本発明
30	例示 D-5	77	○	◎	本発明
31	例示 E-7	75	○	◎	本発明
32	例示 F-6	78	○	◎	本発明
33	例示 G-7	77	○	◎	本発明

【0202】

以上の結果から明らかなように、本発明が比較に比してインクの保存安定性の面で優れていることが分かる。

【0203】

実施例 4

(微粒子分散物の作製)

表 3 に示す色素 5 g、5 g のポリビニルブチラール（積水化学社製 BL-S、平均重合度 350）及び 50 g の酢酸エチルをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内を N₂ 置換後、攪拌して上記ポリマー及び色素を完全溶解させた。ラウリル硫酸ナトリウム 2 g を含む水溶液 100 g を滴下後、超音波分散機（UH-150 型、株式会社エスエムテック製）を用いて、300 秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、色素を含浸する着色微粒子を得た。この分散液に 0.15 g の過硫酸カリウムを加えて溶解し、ヒーターを付して 70℃ に加温後、更に 2 g のスチレン及び 1 g の 2-ヒドロキシエチルメタクリレートの混合液を滴下しながら 7 時間反応させてコアシェル型の着色微粒子を得た。

【0204】

(水系インクの作製)

色素の含有量がインクの仕上がり量に対して 2 質量%になる量を秤量し、エチレングリコール 15 質量%、グリセリン 15 質量%、トリエチレングリコールモノブチルエーテル 3 質量%、サーフィノール 465 を 0.3 質量%、残りが純水になるように調整・混合し、更に 2 µm のメンブランフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去して表 3 に示すようにインクジェット用インク 34~53 を得た。

【0205】

(サンプル作製および評価)

実施例 3 と同様にそれぞれのインクを 60℃ で 7 日間保存した際の粒子径変化率、保存後のインクの濾過性、更に、実施例 1、2 と同様に各インクを用いてプリントした画像についての耐光性を評価した。結果を表 3 に示す。

【0206】

【表 3】

インク No.	色素	耐光性	粒子径変化率	濾過性	備 考
34	比較色素 5	62	×	○	比 較
35	比較色素 13	64	○	◎	比 較
36	比較色素 14	69	○	◎	比 較
37	比較色素 15	66	○	◎	比 較
38	比較色素 16	68	○	◎	比 較
39	比較色素 17	71	○	◎	比 較
40	比較色素 18	69	○	◎	比 較
41	比較色素 19	73	○	◎	比 較
42	例示 A-2	89	○	◎	本発明
43	例示 A-3	90	○	◎	本発明
44	例示 A-20	89	○	◎	本発明
45	例示 A-26	85	○	◎	本発明
46	例示 B-1	85	○	◎	本発明
47	例示 B-2	87	○	◎	本発明
48	例示 B-15	83	○	◎	本発明
49	例示 C-2	80	○	◎	本発明
50	例示 D-5	80	○	◎	本発明
51	例示 E-7	76	○	◎	本発明
52	例示 F-6	78	○	◎	本発明
53	例示 G-7	78	○	◎	本発明

【0207】

以上の結果から明らかなように、本発明が比較に比してインクの保存安定性および耐光性の面で優れていることが分かる。

【0208】

実施例 5

(水系インクの作製)

表 4 に記載の色素を色素の含有量が仕上がりインクとして、2 質量%になる量を秤量し、エチレングリコール 15 %、グリセリン 15 %、サーフィノール 465 (日信化学工業社製) 0.3 %、残りが純水になるように調整して混合・溶解し、更に 2 μ m のメンブランフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去してインクジェット用インク 61 ~ 82 を得た。

【0209】

(サンプル作製及び評価)

前記実施例 2 と同様にプリントし、得られた画像の耐光性の評価を以下の通りに行った結果を表 4 に併せて示す。

耐光性：スガ試験機株式会社製キセノンウェザーメーターを用いて、得られた画像サンプルにキセノン光 (70000 ルックス) を 7 日間曝射した後のサンプルの、未曝射サンプルからの可視領域極大吸収波長における反射スペクトル濃度の低下率

耐光性 (%) = (曝射試料極大吸収波長濃度 / 未曝射試料極大吸収波長濃度) × 100 を算出した。

【0210】

【表 4】

インク No.	色素	M	n	耐光性	備考
61	比較化合物 20	—	—	12	比較
62	比較化合物 21	—	—	48	比較
63	比較化合物 22	Na	2	62	比較
64	比較化合物 23	—	—	73	比較
65	比較化合物 24	—	—	46	比較
66	例示(A-71)	Na	2	92	本発明
67	例示(A-72)	Na	3	91	本発明
68	例示(A-76)	Na	2	96	本発明
69	例示(A-78)	Na	4	93	本発明
70	例示(A-80)	—	—	92	本発明
71	例示(A-82)	K	2	95	本発明
72	例示(A-84)	Li	1	93	本発明
73	例示(A-88)	—	—	94	本発明
74	例示(A-92)	—	—	93	本発明
75	例示(A-94)	—	—	94	本発明
76	例示(B-58)	K	3	92	本発明
77	例示(B-59)	(N-Bu ₄)	3	93	本発明
78	例示(B-61)	Na	1	94	本発明
79	例示(B-62)	Na	2	93	本発明
80	例示(B-63)	Li	2	92	本発明
81	例示(B-66)	Na	3	94	本発明
82	例示(B-68)	Na	2	93	本発明

【0211】

以上の結果から明らかなように、本発明が比較に比して耐光性が優れていることがわかる。

【0212】

実施例 6

(微粒子分散物の作製)

表 5 記載の色素 10 g、メチルエチルケトン 20 g、グリセリン 5 g、スチレン／アクリル酸／2-ヒドロキシエチルメタクリレート＝80／5／15の中和済み樹脂を 6 g、イオン交換水 40 g の混合液に平均粒子径が 0.5 μm のジルコニアビーズ 250 g を加え、メディア分散機（システムゼータ；（株）アシザワ製）を用いて 4 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを濾別して顔料分散液を得た。この分散液に水 40 ml を加えて希釈した後、減圧留去によりメチルエチルケトンを除去し顔料の着色微粒子を得た。

【0213】

(水系インクの作製)

色素の含有量がインクの仕上がり量に対して 3 質量%になる量を秤量し、エチレングリコール 15 質量%、グリセリン 15 質量%、トリエチレングリコールモノブチルエーテル 3 質量%、サーフィノール 465 を 0.3 質量%、残りが純水になるように調整・混合し、更に 2 μm のメンブランフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去して表 5 に示すようにインクジェット用インク 83～92 を得た。

【0214】

(サンプル作製および評価)

それぞれのインクを実施例 5 と同様にして、プリントサンプルの耐光性をみたほか、そ

れぞれのインクを60℃で7日間保存した際の粒子径変化率、保存後のインクの濾過性を実施例3と同様に評価した。結果を表5に示す。

【0215】

【表5】

インク No.	色素	耐光性	粒子径変化率	濾過性	備考
83	比較色素 25	59	○	◎	比較
84	比較色素 26	42	×	○	比較
85	例示(A-56)	93	○	◎	本発明
86	例示(A-58)	94	○	◎	本発明
87	例示(A-60)	95	○	◎	本発明
88	例示(A-64)	92	○	◎	本発明
89	例示(B-42)	94	○	◎	本発明
90	例示(B-46)	93	○	◎	本発明
91	例示(B-52)	94	○	◎	本発明
92	例示(B-55)	93	○	◎	本発明

【0216】

以上の結果から明らかなように、本発明が比較に比してインクの保存安定性の面で優れていることが分かる。

【0217】

実施例7

(微粒子分散物の作製)

表6に示す色素5g、5gのポリビニルブチラール(積水化学社製BL-S、平均重合度350)及び50gの酢酸エチルをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内をN₂置換後、攪拌して上記ポリマー及び色素を完全溶解させた。ラウリル硫酸ナトリウム2gを含む水溶液100gを滴下後、超音波分散機(UH-150型、株式会社エスエムテーク製)を用いて、300秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、色素を含浸する着色微粒子を得た。この分散液に0.15gの過硫酸カリウムを加えて溶解し、ヒーターを付して70℃に加温後、更に2gのスチレン及び1gの2-ヒドロキシエチルメタクリレートの混合液を滴下しながら7時間反応させてコアシェル型の着色微粒子を得た。

【0218】

(水系インクの作製)

色素の含有量がインクの仕上がり量に対して2質量%になる量を秤量し、エチレングリコール15質量%、グリセリン15質量%、トリエチレングリコールモノブチルエーテル3質量%、サーフィノール465を0.3質量%、残りが純水になるように調整・混合し、更に2μmのメンブランフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去して表6に示すようにインクジェット用インク93~106を得た。

【0219】

(サンプル作製および評価)

実施例3と同様にそれぞれのインクを60℃で7日間保存した際の粒子径変化率、保存後のインクの濾過性、更に、実施例5と同様に各インクを用いてプリントした画像についての耐光性を評価した。結果を表6に示す。

【0220】

【表 6】

インク No.	色素	耐光性	粒子径変化率	濾過性	備考
93	比較色素 25	61	○	◎	比較
94	比較色素 26	48	×	○	比較
95	例示(A-55)	92	○	◎	本発明
96	例示(A-57)	91	○	◎	本発明
97	例示(A-58)	90	○	◎	本発明
98	例示(A-60)	96	○	◎	本発明
99	例示(A-61)	93	○	◎	本発明
100	例示(A-66)	95	○	◎	本発明
101	例示(A-69)	92	○	◎	本発明
102	例示(B-41)	91	○	◎	本発明
103	例示(B-45)	94	○	◎	本発明
104	例示(B-47)	93	○	◎	本発明
105	例示(B-51)	95	○	◎	本発明
106	例示(B-56)	94	○	◎	本発明

【0221】

以上の結果から明らかなように、本発明が比較に比してインクの保存安定性および耐光性の面で優れていることが分かる。

【書類名】 要約書

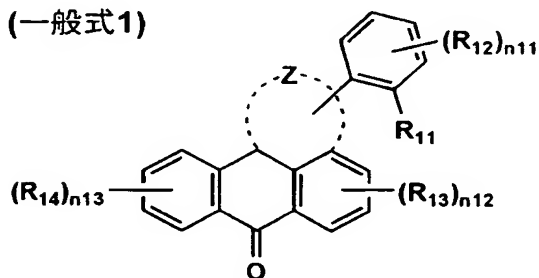
【要約】

【課題】 堅牢性に優れた色素、色画像の耐光性に優れた、特にマゼンタ色のインクジェット記録液を提供することにある。またさらに本発明の目的は、高耐光性に加え、長期使用を保証できる水系インクジェット記録液を提供することにある。

【解決手段】 下記一般式 1 で表される色素。

【化 1】

(一般式 1)



〔式中、Z は含窒素 6 員芳香環を形成する基を表し、R₁₁ は水素結合性基を表し、R₁₂、R₁₃、R₁₄ は水素原子または置換基を表し、n₁₂ は 1～3 の整数を表し、n₁₁、n₁₃ は 1～4 の整数を表す。〕

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 4 8 0 2 1
受付番号	5 0 3 0 1 6 6 7 8 3 7
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 1 0 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 5 年 1 0 月 7 日
-------	--------------------

特願 2 0 0 3 - 3 4 8 0 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

氏 名

コニカミノルタホールディングス株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号

氏 名

コニカミノルタホールディングス株式会社